ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

107. BAND, 1./2. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT UND 2 TAFELN

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 2. November 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Harr.

Inhalt von Band 107.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben am 2. November 1923.

Bücherschau.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 5. Dezember 1923.

Heft 5 und 6.

Ausgegeben am 29. Dezember 1923.

Bücherschau.

Zur Photochemie des Chlors.

Von

Fritz Weigert und Karl Kellermann[1].

(Mit 15 Figuren im Text und 2 Tafeln.)

(Eingegangen am 17. 6. 23.)

Inhalt.

§ 1. Einleitung.

In der Geschichte der Photochemie hat die Untersuchung der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff zu Chlorwasserstoff durch die Einwirkung des Lichtes immer eine wesentliche Rolle gespielt. Angeregt durch die schwierige Reproduzierbarkeit aller chemischer Lichtwirkungen und durch die widersprechenden Resultate verschiedener Forscher gerade bei dieser Reaktion wurde die Untersuchung der photochemischen Vereinigung des Chlorknallgases immer wieder aufgenommen. Für die moderne Photochemie ist sie besonders deshalb von Interesse, weil die durch das Licht umgesetzten Mengen Chlorwasserstoff mit dem Einsteinschen Gesetz in einem merkwürdigen Widerspruch stehen.

Überblickt man den gesamten Komplex der Erscheinungen, so lassen sich folgende Haupttatsachen isolieren:

---

[1]) Im Auszug mitgeteilt: F. Weigert und K. Kellermann, Berl. Akad. Ber. **1922**, 315; F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 456 (1922).

1. Ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff vereinigt sich im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich; eine Belichtung bewirkt Vereinigung. Im Lichte einer elektrischen Glühlampe geht die Reaktion langsam, im zerstreuten Tageslicht schneller, im Bogen- oder Sonnenlicht häufig mit explosionsartiger Heftigkeit vor sich.

2. Am intensivsten wirkt der kurzwellige Teil des sichtbaren Spektrums, also blaues und violettes Licht, rotes scheint unwirksam zu sein.

3. Die gasvolumetrische Untersuchung geschieht meistens nach der von Bunsen und Roscoe[1] durchgebildeten Methode, dass in dem Bestrahlungsgefäss selbst die gebildete Salzsäure durch Wasser absorbiert wird. Das Fortschreiten der Reaktion macht sich durch eine Volumenänderung bemerkbar, die an einem empfindlichen Wasserindex verfolgt wird. Bei Abwesenheit von flüssigem Wasser verläuft der Prozess

$$H_2 + Cl_2 = 2HCl$$

ohne Volumenänderung. Man beobachtet nun aber nicht sofort die erwartete Kontraktion, sondern zunächst im Beginn der Bestrahlung eine Dilatation, und erst dann beginnt der Flüssigkeitsfaden des Manometerrohres im Sinne einer Kontraktion zu wandern. Aber auch nach dem Ablaufen dieser als „Draper-Effekt" bezeichneten Ausdehnung setzt die Reaktion nicht sofort mit der vollen der herrschenden Lichtstärke entsprechenden Geschwindigkeit ein, sondern sie wird erst nach einigen Minuten stationär. Es ist dies die von Bunsen und Roscoe[1] zuerst studierte „photochemische Induktionsperiode", welche von Chapman und seinen Schülern[2] auf die Anwesenheit von Stickstoffderivaten zurückgeführt wurde.

4. Die Wirkung des beigemengten Wasserdampfes ist noch nicht vollkommen aufgeklärt. In neueren Versuchen, welche eine Verfolgung des Reaktionsmechanismus auch bei Abwesenheit von flüssigem Wasser gasvolumetrisch erlaubten, konnte Bodenstein[3] zeigen, dass die umgesetzte Menge die gleiche blieb, wenn der Wassergehalt in weiten Grenzen variiert wurde. Vor wenigen Monaten haben nun die Versuche von Coehn dargetan[4], dass bei extrem tiefen Wasserdampfdrucken die Chlorknallgasvereinigung nicht eintritt, wenn sichtbares

[1] Pogg. Ann. **96**, 373; **100**, 43 (1856); **101**, 233 (1857); **108**, 193 (1859); **117**, 529 (1862); Ostwald, Klassiker Nr. 34 und 38.

[2] Chapman und Burgess, Journ. Chem. Soc. **89**, 1418 (1906); Chapman und Mac Mahon, Journ. Chem. Soc. **95**, 135, 959, 1717 (1909); **97**, 845 (1910); **103**, 496 (1913).

[3] M. Bodenstein und W. Dux, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).

[4] A. Coehn, H. Tramm und G. Jung, Ber. d. d. chem. Ges. **56**, 458, 696 (1923).

und langwelliges ultraviolettes Licht einwirkt, sondern dass erst kurzwellige ultraviolette Strahlung Reaktion hervorruft.

5. Bezüglich des Reaktionsmechanismus stellte Bodenstein[1]) fest, dass die Chlorknallgasvereinigung proportional dem Quadrat der Chlorkonzentration verläuft.

6. Bodenstein machte auch den Versuch, eine Beziehung zwischen Umsatz und Lichtenergie herzustellen. Er fand eine bedeutende Überschreitung der vom Einsteinschen Gesetz verlangten Äquivalenz: einem Energiequant entsprach nicht ein Molekül, sondern etwa eine Million. Da nach anderen Versuchen die Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes für alle photochemischen Reaktionen, soweit der photochemische Primärvorgang beobachtet wird, sehr wahrscheinlich ist, hat der Versuch diese Diskrepanz aufzuklären, zur Aufstellung mehrerer Hypothesen geführt [Bodenstein[2]), Nernst[3])], welche das Gemeinsame haben, dass das Licht den Vorgang nur einleitet, während der hauptsächlich beobachtete Verlauf erst nachher als Dunkelreaktion in einer Art Kettenreaktion erfolgt.

Wollte man also über die eigentliche photochemische Reaktion etwas erfahren, so schien es empfehlenswert, die Beobachtung auf die Anfangsstadien der Chlorknallgasvereinigung zu lenken. Die erste sichtbare Wirkung des Lichtes ist die unter 3. beschriebene Dilatation, und es liegt nahe, dass die genauere Untersuchung des Draper-Effektes Aufschluss über den Primärvorgang bei der photochemischen Vereinigung von Chlor und Wasserstoff bringen kann.

Über die Ursache des Draper-Effektes bestehen verschiedene Ansichten. Die nächstliegende, schon früh vorgeschlagene, erklärt ihn rein thermisch durch die Wärmewirkung des absorbierten Lichtes, welche nicht sofort an die Umgebung abgeleitet war. Hiermit steht es in Einklang, dass auch bei der Bestrahlung von reinem Chlor oder Brom, wo durch die Bestrahlung nichts anderes eintreten kann als eine Erwärmung, von Budde eine solche, allerdings schwächere, momentane Volumenvergrösserung des Gases beobachtet worden ist.

Dagegen hatte aber Pringsheim[4]) eingewandt, dass der am Bunsenaktinometer beobachtete Ausschlag und besonders der Rückgang desselben beim Aufhören der Belichtung ungewöhnlich rasch erfolge und deshalb eine Erwärmung zur Erklärung nicht ausreiche, dass

---

[1]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 322 (1913).

[2]) M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 346 (1913).

[3]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 335 (1918).

[4]) Pringsheim, Wied. Ann. d. Physik **32**, 384 (1887).

es sich vielmehr wahrscheinlich um eine Dissoziation der bestrahlten Chlormoleküle in Atome handelt.

Mellor[1]) schloss sich wieder der thermischen Deutung des Draper-Effektes an und führte die ziemlich starken Dilatationen der Gasmasse, welche die Wärmewirkung der absorbierten Strahlung zu übersteigen schien, auf Grund seiner Versuche darauf zurück, dass im wesentlichen die Reaktionswärme bei der im Anfang stattfindenden Salzsäurebildung die Ursache der Erscheinung sei. Er bezeichnete direkt die bei Funkenbelichtungen eintretenden Draper-Effekte als die Anzeichen von schwachen Chlorknallgasexplosionen.

Es war zu prüfen, ob der schnelle Rückgang des Manometerausschlages zu dieser Schlussfolgerung zwinge, und ob es sich hier um eine Besonderheit des Chlorknallgases oder nicht vielmehr um eine Eigenschaft des Apparates handele. Allen anderen Untersuchungen musste also die Beantwortung der Frage vorausgehen, wie sich eine luftthermometerähnliche Vorrichtung, als welche ja das Aktinometer von Bunsen bei Richtigkeit der Erwärmungshypothese wirken müsste, bei plötzlicher Erwärmung verhält.

§ 2. Thermometrische Vorversuche.

Um diese Frage zu lösen, musste ein Aktinometergefäss verwendet werden, in welchem die Dilatation des Gasinhaltes nicht nur bei der gewöhnlich stattfindenden Art der Erwärmung durch Strahlungsabsorption und Reaktionswärme untersucht werden konnte, sondern auch bei Zuführung einer bekannten Menge elektrischer Stromwärme. Da es zunächst nur darauf ankam, die reine Dilatation zu untersuchen, wurde bei Abwesenheit von flüssigem Wasser gearbeitet, und als besonders einfaches Aktinometergefäss konnte eine grosse elektrische Kohlenfadenlampe benutzt werden, deren gegen Chlor relativ beständiger Glühfaden es ermöglichte, beim Durchleiten einer gemessenen Elektrizitätsmenge dem eingeschlossenen Gas eine bestimmte Wärmemenge zuzuführen. Die Spitze der Lampe wurde abgebrochen und ein Glasrohr aufgeschmolzen, welches das Beobachtungsgefäss mit dem Gasentwicklungsapparat und dem Manometer verband (Fig. 1).

Aus der Fig. 1 sind die Anordnungen ohne weiteres ersichtlich, welche die Füllung des Aktinometergefässes K mit schwefelsäuretrockenem Chlorknallgas ermöglichte. Bevor der eigentliche Versuch begann, wurde K mit dem Gasgemisch mehrfach ausgespült. Da es

[1]) J. W. Mellor, Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 1291 (1902).

vorläufig nur darauf ankam, etwas näheres über die qualitative Natur des Draper-Effektes und nicht über seine quantitative Beeinflussung durch die verschiedenen Versuchsbedingungen zu erfahren, konnte auf die zahlreichen Vorsichtsmassregeln verzichtet werden, welche sonst eine Untersuchung der photochemischen Chlorknallgasreaktion besonders erschweren.

Dagegen musste eine Einrichtung vorgesehen werden, um die einzelnen Stadien des Draper-Effektes möglichst genau verfolgen zu können. Dies war durch eine photographische Registrierung des Index I auf einem bewegten Bromsilberpapier möglich.

Als Manometer *M* diente ein horizontales Glasrohr von 20 cm Länge und etwa 3 mm innerem Durchmesser mit einem Tropfen konz. H_2SO_4 oder wässeriger Kaliumpermanganatlösung als Index. Dicht vor dem

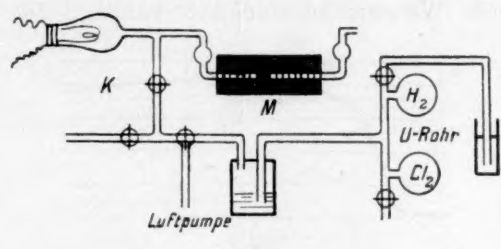


Fig. 1.

Manometerrohr wurde eine 2 mm breite schlitzförmige Blende angebracht, auf der sich Zentimetermarken befanden. In 30 cm Entfernung stand eine Metallfadenlampe, deren Licht nur durch das Manometerrohr und die Schlitzblende treten konnte, so dass ein schmaler Lichtstreifen entstand, von dem der gefärbte Tropfen ein Stück ausschnitt. Vor dem erleuchteten Schlitz konnte nun mit Hilfe einer rotierenden Walze ein Streifen Bromsilberpapier vorbeibewegt werden. Die Walze war mit Uhrwerk betrieben, und man konnte mit Hilfe einer Windflügeldämpfung und einer verstellbaren Übersetzung verschiedene Umdrehungsgeschwindigkeiten zur Anwendung bringen.

Die Stellung des Schattens des Indextropfens bildete sich auf dem lichtempfindlichen vorbeibewegten Papier ab, und die beiden Menisken des Tropfens zeichnen zwei miteinander parallele Kurven, welche den Verlauf der Erscheinung darstellen. Zwei Abbildungen solcher Originalphotographien, welche erst später genauer diskutiert werden sollen, sind in den Fig. 1a und 2a der Tafel I wiedergegeben. Die anderen

durch Abzeichnen gewonnenen Kurven im Text stellen nur den Weg des einen Meniskus dar.

Die rotierende Messingwalze diente bei den Versuchen mit Stromheizung gleichzeitig zur Dosierung des Stromes. Sie wurde mit Papier isoliert; an einer Stelle blieb aber ein keilförmiger Ausschnitt frei. Dort konnte mit Hilfe eines Schleifkontaktes Strom abgenommen werden. Dieser Schleifkontakt liess sich längs der Walzenachse verschieben, so dass bei einer bekannten Geschwindigkeit der Walze die Stromdauer leicht beliebig variiert werden konnte. In den Stromweg, der durch den Faden der Lampe führte, war ein kleiner Elektromagnet gelegt, der während der Dauer des Stromschlusses einen Anker anzog, dessen Zeiger sich an einem Ende der Schlitzblende gleichzeitig mit dem Indextropfen auf dem Bromsilberpapier abbildete. Diese Zeitmarke ist auf der Fig. 2 oben zu erkennen. Sie zeigt die wirkliche Stromdauer an, da man die Walzengeschwindigkeit kannte. Die Geschwindig-

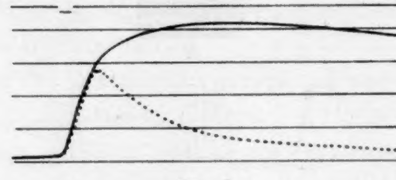


Fig. 2.

keiten waren 4, 16 und 64 mm in der Sekunde. Die Messung der Wattmenge geschah mit Hilfe von Voltmeter und Milliamperemeter.

Wenn man das im Aktinometergefäss befindliche Chlorknallgasgemisch durch einen kurzen Lichtblitz mit einer Bogenlampe oder durch einen starken elektrischen Flaschenfunken belichtete, registrierte das Bromsilberpapier eine Bewegung, wie sie in der Fig. 2a der Tafel wiedergegeben ist. Es ist dies die bekannte Form des Draper-Effektes, welche durch einen momentanen Ausschlag und einen schnellen Rückgang des Tropfens ausgezeichnet ist. Wie aus der punktierten Kurve der Fig. 2 hervorgeht, entsteht aber bei elektrischer Heizung, deren Zeitdauer durch die kurze Zeitmarke angedeutet ist, eine qualitativ ganz analoge Kurvenform.

Diese häufig mit demselben Ergebnis wiederholten Versuche genügen fast allein, um zu zeigen, dass der schnelle Rückgang des Index, die einzige experimentelle Grundlage für die Pringsheimsche Hypothese der primären Chlordissoziation, auch bei Erwärmung des Gasgemisches durch Ableitung vom Kohlenfaden aus eintreten kann. Wenn

dagegen die Birnenwand von aussen mit der Hand erwärmt wurde, war der Rückgang, wie die ausgezogene Kurve der Fig. 2 zeigt, sehr viel langsamer.

Die einfache Erklärung für diesen Unterschied ist die, dass im ersten Fall eine erhitzte Luftwolke schnell vom Draht aus aufsteigt und sich sofort an der kalten Birnenwand abkühlt, während im zweiten Fall die Wand selbst schon erwärmt wurde. Im belichteten Chlorknallgas findet die Erwärmung im Innern des Gefässes in unmittelbarer Nähe der kalten Gefässwand statt, so dass ein sehr rapider Rückgang des Druckes zu erwarten ist.

Um die rein äusserliche Ursache des Rückganges der Dilatation, die keinerlei Rückschlüsse auf den Mechanismus des Prozesses zulässt, sicher zu stellen, wurde an Stelle der Glühlampe ein Glaszylinder von 6 cm Weite und 40 cm Höhe verwendet, in den nach dem Schema der Fig. 3 ein Heizdraht und ein Verbindungsrohr zum Manometer einge-

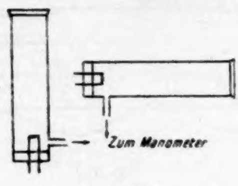


Fig. 3.

setzt war. Die Füllung war Luft, da sich die qualitative Form der Kurven bei Luft und Chlorknallgas nicht unterschied.

Die Fig. 2 gibt gleichzeitig in der punktierten Kurve die Bewegung des Index wieder, wenn die Zylinderachse horizontal lag, und in der ausgezogenen, wenn sie senkrecht stand. Die Formen waren zu erwarten, denn im ersten Fall kühlt sich die schnell die Zylinderwand erreichende noch heisse Wolke schnell ab, der Rückgang ist schnell, im zweiten Fall teilt die aufsteigende Wolke ihren Wärmeinhalt der ganzen Luftmasse mit. Die Temperaturdifferenz gegen die Zylinderwand ist kleiner und die Abkühlung langsamer.

Wie bei jeder Erscheinung, deren Verlauf sich aus der Konkurrenz zweier entgegengesetzt verlaufender Faktoren zusammensetzt, ist auch in diesem Fall zu erwarten, dass sich aus dem Maximum der Dilatation um so richtigere quantitative Schlüsse auf die zugeführte Wärmemenge ziehen lassen, je kürzer die Dauer des Erwärmungsvorganges ist. Dies geht aus einer Versuchsreihe hervor, bei der 0·18 Wattsekunden der Glühlampe in 0·5, 2 und 8 Sekunden zugeführt wurden. Die aus der

Wärmekapazität des Systemes berechnete maximale Dilatation betrug 35 mm Bewegung des Index, während bei der kürzesten Erwärmung 33 mm, bei 2 Sekunden 27 mm und bei 8 Sekunden nur 22 mm beobachtet wurden. Für photochemische Zwecke bei der Untersuchung des Chlorknallgases mit Hilfe des Draper-Effektes ergibt sich also, dass die sichersten Ergebnisse mit möglichst kurzdauernden und schwachen Belichtungen zu erwarten sind. Den hierbei auftretenden geringen Effekten müssen sich die Messungsmethoden anpassen.

Um zu untersuchen, ob die hier verwendete photographische Registrierung des Draper-Effektes schon für diese Zwecke ausreicht, wurde in der Birne ein Chlorknallgasgemisch durch einen Momentverschluss mit verschieden kurzen Zeiten, die zwischen $^1/_5$ und $^1/_{50}$ Sekunden schwankten, einer starken Bogenlampenstrahlung ausgesetzt. Die Fig. 4 zeigt oben, ebenso wie die mit einem Funken aufgenommene

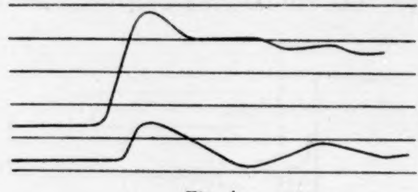


Fig. 4.

Photographie der Tafel, eine Schwingung des Indextropfens, welche, wie die untere Kurve zeigt, auch auftritt, wenn innerhalb der Birne Luft durch einen Flaschenfunken plötzlich erwärmt wird. Hieraus geht hervor, dass erstens die photochemische Reaktion äusserst schnell, praktisch gleichzeitig mit der Belichtung einsetzt, und dass auch der als Index verwendete leichte Flüssigkeitstropfen noch zu träge ist, um den Verlauf der äusserst schnellen Entwicklung der Erscheinung genügend genau verfolgen zu können. Es musste deshalb zu einer praktisch trägheitsfreien Untersuchungsmethode übergegangen werden, welche im 4. Abschnitt beschrieben werden soll.

§ 3. Photographische Untersuchung des Draper-Effektes.

Die am Schluss des vorigen Abschnittes erwähnten Registrierungen des Draper-Effektes mit Momentanerregung des Chlorknallgases hatten zwar gezeigt, dass die photographische Registriermethode zu unempfindlich ist, um die „Struktur“ des Effektes selbst zu untersuchen, sie führte jedoch zu einigen neuen Erfahrungen über die Erscheinung, die im folgenden beschrieben werden sollen.

Als Bestrahlungsgefäss diente für diese Versuche eine Gaspipette, ähnlich wie das Bunsen-Roscoesche Aktinometergefäss, welches jedoch in der in Fig. 5 angegebenen Weise mit einem Ansatzrohr verbunden war, durch welches Wasser eingeführt werden konnte, um die photochemische Reaktion des Chlorknallgases sowohl schwefelsäuretrocken als auch bei Gegenwart von flüssigem Wasser untersuchen zu können.

Die Belichtung geschah durch starkes Funkenlicht. Die Elektrizitätsquelle war eine grosse zweiplattige Influenzelektrisiermaschine, die durch einen Elektromotor angetrieben wurde. Vier grosse Leydener Flaschen dienten als Kondensator. Die Funkenstrecke bestand aus zwei Magnesiumdrähten mit einer Schlagweite von 10 mm mit Vorfunken von variabler Länge, die sich in 20 mm Abstand von der Gefässwand befand. Um

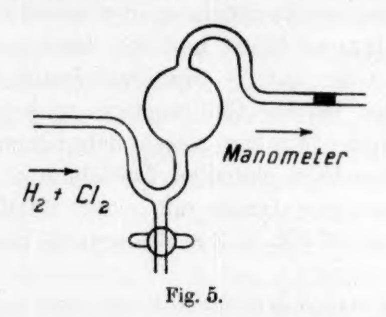


Fig. 5.

eine mechanische Erschütterung durch den Knall des Funkens auszuschliessen, wurde zwischen Gefässwand und Funkenstrecke eine Glasplatte angebracht [1]).

Die Versuche mit und ohne Wasser in dem Bestrahlungsgefäss zeigten uns ein verschiedenes Verhalten von feuchtem und trockenem Chlorknallgas bei Funkenbelichtung. Bei dem durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneten Gas war schon beim ersten Funken ein starker Draper-Effekt zu beobachten. Die Heftigkeit der Expansion bewirkte ein starkes Schwingen des Meniskus, dann aber ging das Manometer in üblicher Weise langsam zurück (Fig. 4, oben). Führte man nun durch das Ansatzrohr Wasser in das Belichtungsgefäss ein, so dass das hindurchgeschickte Chlorknallgas mit Wasserdampf beladen wurde, so musste zunächst mehrere Stunden lang Gas durchgeleitet werden, um überhaupt einen Draper-Effekt zu erhalten. Dies liegt

[1]) Dass eine solche Erschütterung vorkommen kann, ergab sich aus später (S. 22) zu erwähnenden Beobachtungen.

im Einklang mit allen früheren Beobachtungen daran, dass das Wasser viele Verunreinigungen enthielt, die die photochemische Reaktion störten. Erst nach mehreren Tagen war der Draper-Effekt auf dieselbe Grösse gekommen wie beim trockenen Gas. Die Bildung von Salzsäure durch jeden einzelnen Funken war deutlich an dem Rückgang des Meniskus hinter den Ausgangspunkt zu erkennen (Fig. 2a der Tafel).

War das Durchleiten bei völligem Lichtabschluss geschehen, so zeigt sich die merkwürdige Erscheinung, dass bei der photographischen Registrierung der Fadenbewegung die entstehende Kurve nach der Einwirkung des ersten Funkens eine andere Gestalt besitzt als nach der Einwirkung des zweiten und aller folgenden. Bei allen Funken sieht man schnelle Expansion und schnelle Kontraktion. Dagegen beginnt nach dem vom ersten Funken bewirkten Draper-Effekt sofort eine erneute viel langsamere Ausdehnung, die manchmal dieselbe Grösse erreicht wie der Draper-Effekt und die dann ganz langsam wieder zurückgeht (Fig. 1a der Tafel). Die Erscheinung lässt sich nur bei dem ersten auf das feuchte Chlorknallgas wirkenden Funken beobachten. Alle folgenden Funken zeigen den normalen Draper-Effekt ohne eine nachfolgende nochmalige Ausdehnung. Auch eine Vorbestrahlung des unerregten Gases mit einer Metallfadenglühlampe in grösserer Entfernung (50 HK in 3 m Entfernung) lässt die neue Erscheinung ausbleiben.

Vielleicht kann man sich folgende Vorstellung von der abweichenden Wirkung des ersten Funkens machen: In dem mit Wasserdampf beladenen Gas bildet das Funkenlicht Salzsäure. Die entstehende Reaktionswärme verursacht den Draper-Effekt. Nun aber bilden sich aus dem Wasserdampf und der Salzsäure Nebel, die zu Boden sinken[1]. Hierbei wird Kondensationswärme frei, die sich in der zweiten Ausdehnung bemerkbar macht.

Die vom ersten Funken gebildete Salzsäure entfernt also den Wasserdampf aus dem Gas; alle weiteren Funken finden Gas vor, das durch das Licht des ersten gleichsam teilweise getrocknet worden ist.

Diese Annahme würde auch eine mögliche Erklärung dafür abgeben, warum Bodenstein und Dux[2] keinen Unterschied zwischen dem Gesamtumsatz von feuchtem und Schwefelsäure-trocknem Chlorknallgas feststellen konnte. Im ersten Augenblick wird eben der Wasserdampfgehalt auf die niedrige Dampfspannung der aus sehr konzentrierter

[1] Vgl. hierzu Radel, Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 378 (1920).

[2] Loc. cit.

Salzsäure bestehenden Nebelteilchen reduziert, alles weitere geht in dem „lichtgetrockneten“ Gasgemisch vor sich.

Salzsäure bildet jeder einzelne Funken, auch der erste, was an dem Rückgang des Meniskus hinter seine Ausgangsstellung zu erkennen ist. Die weitere Erforschung der neuen Erscheinung lag dem eigentlichen Ziel der vorliegenden Untersuchung fern und wurde deshalb auf einen späteren Zeitpunkt verschoben.

Da gezeigt werden konnte, dass der Draper-Effekt auch in schwefelsäuretrockenem Chlorknallgas auftritt und somit ein Mittel bietet, die photochemische Reaktion auch bei Abwesenheit von flüssigem Wasser ohne grosse Schwierigkeit zu untersuchen, was sonst nur entweder durch gewöhnliche chemische Analyse nach Beendigung des Versuches oder nach der eleganten Ausfriermethode von Bodenstein oder optisch durch Absorptionsmessungen am Chlor möglich ist, musste gewissermassen für spätere in dieser Richtung geplante Versuche die quantitative Brauchbarkeit dieser Methode erwiesen werden. Dass ihrer Genauigkeit gewisse Grenzen gesetzt sind, geht aus der im Abschnitt 2 festgestellten Abhängigkeit des Maximums der Dilatation von äusseren Faktoren und aus dem Auftreten der durch die Trägheit des Indextropfens bedingten Schwingung hervor. Eine Reihe Erscheinungen lassen sich aber mit genügender Genauigkeit untersuchen, wenn festgestellt wird, dass die Grösse des Draper-Effektes sich thermisch aus der Reaktionswärme der entstandenen Salzsäure quantitativ berechnen lässt.

Diese Prüfung ist möglich, wenn man bei Gegenwart von flüssigem Wasser die Dilatation im Draper-Effekt mit der Kontraktion durch die Aufnahme des entstandenen Chlorwasserstoffs im Wasser vergleicht. Der Vergleich konnte bei einer Anzahl von Registrierkurven durchgeführt werden.

Da bei der Bildung von 1 Mol Chlorwasserstoff 22000 cal. frei werden, entspricht der Kontraktion des Chlorknallgases um 1 ccm rund die Entwicklung von 1 cal. Die rein thermische Ausdehnung des Gasgemisches ΔV durch q cal. beträgt bei der mittleren spezifischen Wärme $w = 0{\cdot}214$ und dem mittleren spezifischen Gewicht $s = 1{\cdot}63 \cdot 10^{-3}$ des äquivalenten Chlorknallgases

$$\Delta V = \frac{q}{273 \cdot w \cdot s} \text{ ccm} = 10{\cdot}5 \cdot q \text{ ccm}.$$

Es entspricht also einer Kontraktion von 1 ccm eine thermische Dilatation von 10·5 ccm. Beide Werte können aus den Verschiebungen des Meniskus des Index aus den Kurven abgelesen werden, und zwar

entsprach in einem Fall eine Kontraktion von 4 mm einem Draper-Effekt von etwa 30 mm. Der theoretische Wert von 42 mm ist allerdings nicht vollkommen erreicht, doch liegt er in der richtigen Grössenordnung. Eine weitere Ausbildung der Methoden in der beabsichtigten Richtung ist durchaus möglich und in Aussicht genommen.

Alle in diesen beiden Abschnitten beschriebenen Versuche führen also übereinstimmend zu dem Resultat, dass der Draper-Effekt eine rein thermische Erscheinung ist, und dass die Mellorsche Ansicht, dass er als eine schwache Chlorknallgasexplosion anzusehen ist, berechtigt ist.

Die von Budde aufgefundene Dilatation von belichtetem Chlor und Brom, welche von Caldwell[1]) thermometrisch untersucht wurde, verläuft so vollkommen analog wie der Draper-Effekt, dass auch hier wohl nur an eine rein thermische Wirkung der absorbierten Strahlungsenergie gedacht werden kann. Auch zur Untersuchung des Budde-Effektes sind weitere Versuche beabsichtigt. Die Versuche führten Caldwell allerdings zu einem entgegengesetzten Schluss, der sich vielleicht durch die Trägheit der von ihm benutzten thermometrischen Methoden und durch die im 2. Abschnitt beschriebenen Störungen deuten lässt.

§ 4. Die Möglichkeit einer trägheitsfreien Untersuchung des Draper-Effektes.

Die photographischen Registrierkurven hatten gezeigt, dass die Bildung der Salzsäure bei Funkenbelichtung so rapide stattfindet, dass auf den Indextropfen eine stossartige Wirkung ausgeübt wird, die zur Entstehung der Schwingungen führt. Trotzdem findet die erste sichtbare Bewegung sicher erst eine endliche Zeit nach der eigentlichen chemischen Reaktion statt, denn die Volumenzunahme im Gas muss sich erst durch die ganze Gasmasse und die Kapillare bis zum Tropfen fortpflanzen. Dann erst gerät der träge Tropfen in Bewegung. Doch wenn selbst die störende Wirkung aller dieser Faktoren auf ein Mindestmass herabgedrückt würde, erlaubt prinzipiell jede manometrische Untersuchungsmethode nur eine integrale Aufklärung einer Erscheinung, während hier gerade die Untersuchung der zeitlichen Struktur der photochemischen Chlorknallgasvereinigung angestrebt wurde.

Es musste also ein vollkommen neuer Weg beschritten werden,

[1]) B. P. Caldwell, Amer. chem. Journ. 31, 61 (1904).

der nur auf optischem Gebiete liegen konnte, da es nur so möglich erschien, den Vorgang direkt am Ort seiner Entstehung zu beobachten. Mit Sicherheit verändert sich das System bei der Salzsäurebildung aus Chlorknallgas optisch vollkommen. Das stark absorbierende Chlor verschwindet und gleichzeitig verändert sich die Dichte durch die chemische Umsetzung und die Temperaturerhöhung, wodurch eine starke Veränderung des Brechungsexponenten bedingt wird.

Von Messungen der Veränderung der Chlorextinktion, auf deren Brauchbarkeit für die Untersuchung der Chlorknallgasreaktion schon hingewiesen wurde, konnte hier nichts wesentlich neues erwartet werden. Denn die Änderungen bei kurzen Funkenbelichtungen sind sicher sehr gering und die einfache Photographie einer Belichtungszelle im ultravioletten Spektralgebiet der maximalen Chlorabsorption lässt kaum photometrisch verwendbare Resultate erwarten, da die Methoden der photographischen Photometrie bekanntlich recht ungenau sind. Einige orientierende Vorversuche im Ultraviolett liessen nichts erkennen und wurden deshalb bald aufgegeben. Die äusserst genauen lichtelektrischen Bestimmungen kleiner Extinktionsdifferenzen, etwa nach der Halbanschen Methode[1]), beanspruchen dagegen eine längere Zeit, so dass sie bei der grossen Beweglichkeit des gasförmigen Systems auch nur die Erscheinung integral wiedergeben können und daher nicht prinzipiell weiterführen können, wie die manometrischen und ähnliche Untersuchungsmethoden.

Dagegen war die Beobachtung der im Verlauf der Reaktion stattfindenden Veränderung des Brechungsexponenten aussichtsreicher, weil wir in der Töplerschen Schlierenmethode[2]) und in den verschiedenen interferometrischen Methoden schon gut durchgebildete Möglichkeiten besitzen, sehr feine Veränderungen des Brechungsexponenten leicht zu messen und ihre räumliche Verteilung in dem zu untersuchenden Objekt zu bestimmen. Die klassischen Anwendungen dieser Methoden liegen ja in den besonders von Mach[3]) durchgeführten Untersuchungen des Zustandes der Luft in der Umgebung fliegender Geschosse und dem von Töpler angebahnten Studium von Schallwellen vor, das später von Wood[4]) zur Demonstration zahlreicher schnell veränderlicher physikalischer Erscheinungen angewendet wurde.

---

[1]) H. v. Halban, H. Geigel, K. Siedentopf, Zeitschr. f. physik. Chemie **96**, 254 (1921); **100**, 208 (1922); **103**, 71 (1923).

[2]) M. Töpler, Ostwalds Klassiker 56, 57.

[3]) E. Mach, Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 1887—1897.

[4]) R. W. Wood, Physical Optics 1919, S. 48 ff.

Beide optische Methoden sind in hervorragendem Masse geeignet, die zeitliche Struktur schnell verlaufender Prozesse objektiv zu untersuchen. Auf chemische Probleme sind sie nach unseren Erfahrungen bis jetzt noch nicht übertragen worden. Auf den hier speziell interessierenden Fall der photochemischen Chlorknallgasvereinigung angewendet, liessen sie erwarten, dass die Reaktion in ihren einzelnen Phasen in den wirklich belichteten Teilen des Gasvolumens und die schliessliche Übertragung der Gasverdichtung auf das Manometer direkt verfolgt werden konnte.

Es soll in den folgenden Abschnitten gezeigt werden, dass die Töplersche Schlierenmethode, welche zuerst auf das spezielle Problem angewendet wurde, die Erwartungen durchaus bestätigt hat. Sie erlaubte als eine trägheitsfreie Untersuchungsmethode die räumliche und zeitliche Struktur der photochemischen Reaktion qualitativ weitgehend aufzuklären und bereitete den Boden für die weitere quantitative Ausbildung der Untersuchung mit den exakteren Interferenzmethoden vor.

§ 5. Töpler-Anordnung zur Untersuchung der Chlorknallgasschliere und Vorversuche.

Das Prinzip der Töplerschen Schliermethode kann im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden, da die Methode in fast jedem Lehrbuch der Physik besprochen und in fast jeder physikalischen Experimentalvorlesung demonstriert wird. Durch die Fig. 6 sei nur so weit daran erinnert, als es für die weiteren spezielleren Anordnungen erforderlich erscheint.

Fig. 6.

Ein in der optischen Achse einer möglichst gut korrigierten Linse befindlicher leuchtender Punkt P möge am Orte P' in der Öffnung einer Lochblende abgebildet werden, durch welche die Linse mittels des Auges, eines Fernrohres, einer photographischen Kamera oder einer anderen Vorrichtung betrachtet werden kann. Die Linse erscheint dann gleichmässig hell erleuchtet. Wenn sich nun unmittelbar vor der Linse ein unregelmässig geformtes Objekt von anderem Brechungsexponenten als die Luft befindet, z. B. in der Abbildung die von einer

Flamme aufsteigenden erwärmten Gase, so wird für die hinter dem Objekt befindlichen Stellen der Linse ihre abbildende Eigenschaft verschlechtert, und man sieht die Form des störenden Objektes in Gestalt eines Schattens auf dem leuchtenden Linsengrund. Die Empfindlichkeit der Anordnung steigt, d. h. es können um so geringere Dichteänderungen erkannt werden, je weiter der Abstand der Lochblende von der Linse ist, je genauer ihre Öffnung dem Abbild des Punktes entspricht, je näher sich das Objekt an der Linse befindet und je vollkommener ihr Korrektionszustand ist.

Für praktische Zwecke, besonders zur Erreichung einer grossen Lichtstärke schlug Töpler vor zur Beleuchtung eine leuchtende Fläche zu verwenden, welche durch eine scharfe geradlinige Kante abgeblendet war. An der Stelle der Lochblende befand sich dann eine zweite geradlinig begrenzte Blende, deren Kante unter Normalbedingungen mit dem optischen Abbild der Beleuchtungskante zusammenfiel. Sie ist durch eine Mikrometerschraube vor dem Objektiv des abbildenden Fernrohrs oder der photographischen Kamera verstellbar, und man muss bei gutem Korrekturzustande der Linse durch ganz geringe Verschiebungen der Blendenkante senkrecht zu ihrer Richtung einen plötzlichen Übergang von hell zu dunkel auf der Linse beobachten.

Die empfindlichste Einstellung bei dieser Verfeinerung der Foucaultschen „Messerschneidemethode“, deren Anwendungsgebiet in der Physik ein sehr grosses ist, ist eine mittlere Halbdunkeleinstellung. Sie hat den Vorteil, dass das schlierenbildende Objekt nicht nur dunkel auf hellem Grunde, sondern auch hell auf dunklem Grunde erscheinen kann, und dass man hieraus auch Schlüsse über das Vorzeichen der Abweichung des Brechungsexponenten ziehen kann. Sie hat aber den Nachteil, dass ihre Empfindlichkeit in Beziehung zur Form des zu untersuchenden Objektes steht. So würden sich z. B. die als Beispiel in der Fig. 6 gewählten Flammengase, welche im wesentlichen optisch als eine Zylinderlinse mit senkrechter Achse wirken, bei horizontaler Stellung der Messerschneiden nicht gut, dagegen bei senkrechter Stellung sehr deutlich abbilden, weil in diesem Falle die Störung des normalen Strahlenverlaufs vorwiegend in horizontaler Richtung liegt. Auf diese Verhältnisse muss in jedem Fall Rücksicht genommen werden.

Bei der Übertragung dieser Beobachtungsmethode auf die Untersuchung des Draper-Effekts war es von vornherein klar, dass die erwarteten Druckänderungen viel geringer sein würden, als z. B. die durch fliegende Geschosse und Schallwellen verursachten. Auf eine besonders empfindliche Einstellung des Apparats musste daher grosser

Wert gelegt werden. Die in der Fig. 7 ersichtlichen Teile M_1-L-M_2-Fernrohr wurden getrennt auf Stativen, die eine leichte Verstellung in vertikaler Richtung ermöglichten, aufgestellt. Der Abstand des Bildes von der Linse betrug in manchen Fällen bis zu 8 m. Als gerade Kanten M_1 und M_2 wurden Messerschneiden gebraucht, M_2 war durch eine Mikrometerschraube verstellbar. Das Zimmer war verdunkelt, und störende Luftströmungen mussten vermieden werden.

Für die ersten Vorversuche wurde als Bestrahlungsgefäss eine Leyboldsche Spiegelglasküvette von 3 cm Dicke benutzt, die sich unter einer grösseren Anzahl als beinahe schlierenfrei erwiesen hatte. Auf dem Boden des Gefässes befand sich ein Tropfen Brom, der Abschluss erfolgte durch einen Glasdeckel, der mit Paraffin, welches längere Zeit mit Brom in Berührung gewesen ist, aufgekittet war.

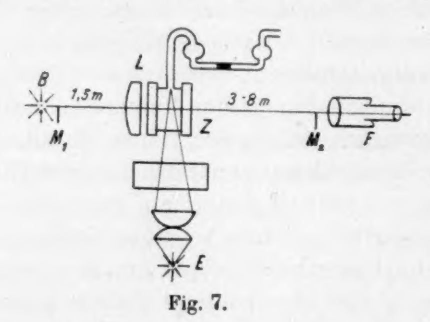


Fig. 7.

Zur Bestrahlung dieses Bromluftgemischs diente eine Bogenlampe. Durch einen Kondensor wurde ein horizontaler Lichtkegel in die Küvette geworfen. Die Messerschneiden M_1 und M_2 mussten also horizontal liegen.

Beim Beobachten mit einem Fernrohr wurde nach mehreren vergeblichen Versuchen im Augenblick der Erregung an der Eintrittsstelle des Lichts eine Wolke beobachtet, die sich sofort nach oben wandte und verschwand. Bei langdauernder Bestrahlung stiegen von der Eintrittsstelle des Lichts Schlieren nach oben. Die nunmehr mit Chlor angestellten Versuche ergaben dieselbe Erscheinung noch deutlicher; die Wolke erstreckte sich in manchen Fällen durch das ganze Gefäss. Noch intensiver war die Erscheinung beim Chlorknallgas, obgleich dort der Explosionsgefahr wegen immer nur ganz kurze Momentbelichtungszeiten angewandt werden konnten.

Um die Möglichkeit einer direkten Erwärmung durch ultrarote Strahlen auszuschliessen, wurde das Licht durch eine 5 cm starke

Wasserschicht, bei einem weiteren Versuch ausserdem noch durch ein Kupfersulfatfilter und ein Kobaltglas filtriert. Dies ändert an der Erscheinung nichts. Die Zwischenschaltung eines gelben oder roten Lichtfilters liess den Effekt ausbleiben. Die sehr vergängliche, subjektiv aber sicher zu beobachtende Erscheinung war also durch die vom Brom, Chlor und dem Chlorknallgas absorbierten kurzwelligen Strahlen hervorgerufen.

§ 6. Die Gestalt der Chlorknallgasschliere.

Die im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche hatten gezeigt, dass durch die Belichtung von Chlorknallgas, Chlor und Brom eine mit der Töpler-Methode beobachtbare Wolkenbildung hervorgerufen wird, welche nach ihren ganzen Eigenschaften in unmittelbarer Beziehung zu den Draper- und Budde-Effekten zu stehen scheint. Bei diesen Versuchen wurde als Beleuchtungslichtquelle eine Nitra-Glühlampe verwendet, deren in der optischen Achse der grossen Linse befindlicher Leuchtfaden durch eine Linse auf der Beleuchtungsmesserschneide *M*, abgebildet war. Mit dieser kontinuierlichen Beleuchtung konnte das Aufsteigen der durch eine kurze Erregung mittels des intensiven Lichtkegels erzeugten erhitzten Gasmasse deutlich beobachtet werden. Diese Erscheinung zeigte also unmittelbar die Richtigkeit der Deutung für das schnelle Zurückgehen des Draper-Effektes, auf welche im 2. Abschnitt aus den luftthermometrischen Versuchen geschlossen wurde. Sie bewies ferner, dass der Verlauf der ganzen Erscheinungen viel komplizierter ist, als die einfachen manometrischen Versuche erkennen lassen.

Die weiteren Versuche verlangten vor allen Dingen eine günstigere Form des Bestrahlungsgefässes. Denn die feuergekitteten Glaskästen waren merkwürdigerweise gegen Chlor nicht widerstandsfähig und wurden undicht. Ausserdem konnte auf die planen Flächen an den Wänden, wo das Erregungslicht eintrat, verzichtet werden. Um so grösserer Wert wurde aber auf die Schlierenfreiheit der Glasplatten gelegt, die von dem Beobachtungslicht durchsetzt wurden.

Von einem 4 cm weiten, 8 cm langen Glasrohr wurden die Ränder etwa 1·5 cm breit umgelegt und plan geschliffen. Auf diese Ränder wurden die beiden besten, aus einer grossen Anzahl untersuchter, ausgewählten Spiegelglasplatten mit Paraffin aufgekittet. Paraffin wurde als Kitt deswegen benutzt, weil es einerseits von Chlor wenig angegriffen wird, besonders wenn es längere Zeit damit in Berührung war, andererseits bleibt es auch bei gewöhnlicher Temperatur einigermassen

plastisch. Die Schlierenmethode ist sehr empfindlich gegen jeden Druck oder Zug der Glasplatten, es entstehen sofort Schlieren. Es war deshalb unmöglich, die ebenen Platten auf die abgeschliffenen Ränder durch Klammern aufzupressen. Aus demselben Grunde verbietet sich auch stärkere Erwärmung. Störungen durch das Paraffin sind bei diesen Versuchen nicht zu beobachten gewesen. An das Gefäss waren, wie aus Fig. 8 ersichtlich ist, Glasrohre angeschmolzen; das eine war durch einen Hahn, das andere durch ein kleines Indexrohr abgeschlossen. Sie dienten zur Füllung mit dem zu untersuchenden Gas, und zur Kontrolle der Empfindlichkeit des Chlorknallgases. Das ganze dosenförmige Gefäss und die Zuleitungsrohre wurden schwarz lackiert und nur die ebenen Platten und ein rechteckiges Fenster auf der zylindrischen Gefässwand zum Eintritt des Erregungslichtes ausgespart.

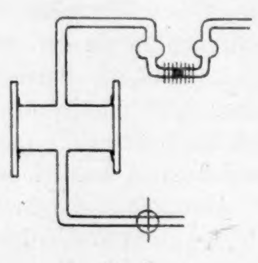


Fig. 8.

Die Versuche wurden mit der neuen Zelle nur mit Schwefelsäure-trockenen Chlorknallgas ausgeführt, welches in der gewöhnlichen Weise elektrolytisch entwickelt und nach mehr oder weniger langer Zeit durch die Zelle geleitet wurde. Als Sperrtropfen diente entweder konzentrierte Schwefelsäure oder Wasser. Das Gas wurde als genügend empfindlich betrachtet, wenn der Index bei Erregung des Gasgemisches durch einen starken Flaschenfunken einen Ausschlag von ungefähr 1 cm machte. Irgendwelche Veränderungen der Zusammensetzung des Gasgemisches und eine Untersuchung der Abhängigkeit der Erscheinungen von ihnen wurden auf einen späteren Zeitpunkt verschoben, weil die Beobachtungen sehr bald lehrten, dass mit der Schlierenmethode ganz neue Erscheinungen zu beobachten sind, die zunächst qualitativ aufzuklären waren.

Die sichtbare aufsteigende Wolke ist sicherlich nur eine Nebenerscheinung, die mit der eigentlichen photochemischen Reaktion nichts mehr zu tun hat und muss deshalb von der Beobachtung ausgeschlossen

werden. Dies war durch Abschirmen der Beleuchtung während des Aufsteigens der Wolke, also am einfachsten dadurch möglich, dass die kurz dauernde Erregungsstrahlung gleichzeitig zur Beleuchtung und Beobachtung benutzt wurde. Hierfür wurde in den Erregungslichtkegel eine grosse rotierende Aluminiumscheibe A eingeschaltet, in der sich ein verstellbarer freier Sektor befand. Wie aus der schematischen Fig. 9[1]) zu ersehen ist, war kurz vor der Belichtungszelle eine unbelegte Spiegelglasplatte unter 45° angebracht, welche einen Teil der Strahlung mittels eines abbildenden Systems und zwei Reflexionsprismen auf die Beleuchtungsmesserschneide M_1 zu werfen gestattete. Die Erregung und Beobachtung geschah also immer gleichzeitig nur während der kurzen Zeit des Passierens der Sektoröffnung durch den Lichtkegel.

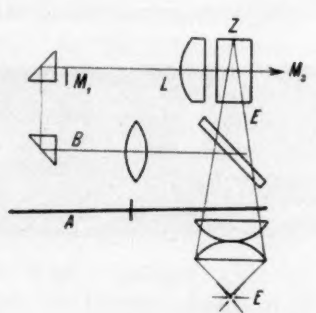


Fig. 9.

Es wurden stets Vergleichsbeobachtungen gemacht, bei denen die Bestrahlungszelle verdunkelt wurde. Sie erschien dann gleichmässig beleuchtet bis auf die Schlieren, welche durch geringe Spannungen in den Verschlussplatten und Verunreinigungen verursacht waren. Falls aber die Zelle auch von der erregenden Strahlung direkt getroffen wurde, sah man bei den kurzen Lichtblitzen des langsam laufenden Sektors jedesmal eine Streifenschliere fast durch den gesamten Gasraum gehen. Fig. 10 gibt eine Anschauung der Erscheinung in ungefähr $^1/_2$ natürlicher Grösse. Die Entstehung dieser Aufnahmen der Zelle im erregten und unerregten Zustand wird im Abschnitt 7 genauer beschrieben. Die Gestalt der Schliere entspricht vollkommen dem erregenden Strahlenbündel (links unerregtes, rechts erregtes Gas).

1) Der Beobachtungsteil der Anordnung ist in dieser und in den folgenden Figuren fortgelassen.

Um festzustellen, ob sich die Streifenschliere momentan mit der Erregung oder mit einer gewissen Verzögerung ausbildet, wurde die Beleuchtungsstrahlung nicht, wie es in der Fig. 9 angedeutet ist, hinter dem Sektor von der Erregungsstrahlung abgenommen, sondern zur Beleuchtung wurde eine andere Lichtquelle (Nitralampe) verwendet, deren Strahlung gleichfalls durch den Sektor unterbrochen wurde. Diese Lampe konnte nun so gegen den Erregungslichtkegel (aus dem selbstverständlich die unbelegte Spiegelplatte entfernt war), versetzt werden, dass die Momentan-Beleuchtung immer erst eine kurze messbare Zeit nach der Momentan-Erregung stattfand.

Macht man nun diese Verzögerung des Beleuchtungsblitzes gegen den Erregungsblitz immer grösser, so konnte man das Abklingen der Erscheinung verfolgen. Es ergab sich, dass ungefähr eine halbe Sekunde nach der Erregung von der Erscheinung nichts mehr wahr-

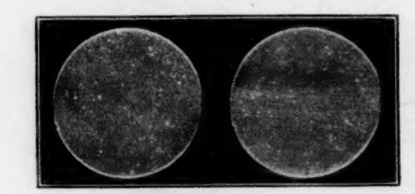


Fig. 10.

zunehmen war; die Wolke hatte sich nach beiden Seiten, besonders nach oben verteilt.

Diese Versuche liefern gleichzeitig den Beweis dafür, dass der sichtbare hellere Streifen in der Zelle wirklich die gesuchte Erscheinung war, und nicht etwa durch Fluoreszenz oder einen Tyndall-Effekt in dem durchstrahlten Gasgemisch vorgetäuscht wurde. In diesem Fall durfte die verschieden eingestellte Verzögerungszeit keine Veränderung bewirken. Noch sicherer liess sich ein solcher Einwand aber dadurch entkräften, dass ohne Beleuchtung der Zelle von hinten überhaupt kein Streifen sichtbar war. Wenn hier abgebeugtes Licht in Frage käme, müsste der Strahlenweg auch ohne die Messerschneide M_2 vor dem Beobachtungsfernrohr sichtbar sein, was gleichfalls nicht beobachtet werden konnte.

Sehr anschaulich zeigt sich die Streifenschliere, wenn man den rotierenden Sektor mit grosser Geschwindigkeit (etwa 3000 Umdrehungen in der Minute) laufen lässt und die Erregungsblitze zunächst abblendet. Die sehr schnell unterbrochene Beleuchtung macht dann im Fernrohr

einen kontinuierlichen Eindruck. Lässt man die Erregungsblitze wirken, so zeigt sich sofort ein schmales Band quer durch die Küvette, das immer deutlicher wird und sich dann allmählich nach beiden Seiten ausbreitet.

Der Versuch hatte gezeigt, dass die Zeit zwischen Erregung und dem Auftreten des ersten sichtbaren Effektes ziemlich kurz sein musste. Um also diese Verzögerung mit der beschriebenen Anordnung zu messen, müsste man ganz kurze Lichtblitze verwenden. Selbst mit starken Bogenlampen war aber dann die Energie eines solchen Lichtblitzes zu gering, um einen deutlichen Effekt zu geben. Die Untersuchung dieser Frage musste daher mit Funken versucht werden (vgl. § 8).

§ 7. Die photographische Aufnahme des Effektes.

Zur objektiven Festlegung der Erscheinung war es wünschenswert, sie zu photographieren. An Stelle des Beobachtungsfernrohrs wurde hierfür hinter der Messerschneide M_2 eine achromatische Linse von 60 cm Brennweite angebracht, welche die Zelle mit einem Durchmesser von 10 mm abbildete. Die Anordnung der anderen Teile der Apparatur, welche in einem vollkommen zu verdunkelnden Raum aufgestellt war, ist dieselbe wie in der Figur. Die Aufnahmeplatte befand sich in einer Kassette, welche nach der Seite und Höhe hinter einer Öffnung von 2×2 cm verschoben werden konnte, so dass man auf einer 9×12-Platte 20 Einzelaufnahmen machen konnte.

Da es wünschenswert war, direkt ein genügend grosses Bild der Zelle zu erhalten, konnte die Erscheinung, besonders da die Kante M_2 auf die empfindlichste Halbdunkelstellung eingestellt sein musste, nur recht lichtschwach sein. Die subjektiven Beobachtungen hatten aber gezeigt, dass die Schliere schon während einer Verdunklungsperiode von einer halben Sekunde vollkommen abgeklungen war und dann bei jedem neuen Lichtblitz in derselben Weise wieder erschien. Man liess deshalb den Sektor mit einer Geschwindigkeit von einer Umdrehung in der Sekunde laufen und stellte die Sektoröffnung auf $^1/_{32}$ Sekunde ein. Es wurden so je nach der Einstellung von M_2 50 bis 100 identische Expositionen auf derselben Plattenstelle gemacht, ein Verfahren, das sich in dem Verlauf der zahlreichen Versuche als berechtigt erwies.

Um die Streifenschliere bei Verwendung verschiedener Strahlenarten zu untersuchen, wurden in den Strahlenkegel Lichtfilter eingeschaltet. Für jedes Filter wurde zunächst eine 50 bis 100-fache Aufnahme mit erregter Zelle, dann daneben dieselbe Aufnahme mit abgeblendeter Zelle gemacht, die dann mit erregter und abgeblendeter

Zelle wiederholt wurde. Die Fig. 3a der Tafel I stellt einen Teil einer solchen Serienaufnahme für 5 verschiedene Lichtfilter dar. Man erkennt deutlich, dass die Streifen nur in den erregten Zellen zu beobachten sind. Jedes Zellenbild ist aber in der beschriebenen Weise durch 50 bis 100 Einzelexpositionen erhalten.

Die Figur ist durch schwache Verkleinerung der Originalplatte gewonnen. Zur Reproduktion wurde nur je drei Zellenbilder im unerregten und erregten Stadium unter den verschiedenen Bedingungen ausgeschnitten.

Im Folgenden sind die verwendeten Filter verzeichnet:

1. Reihe. 1 cm 2 %ige Kaliumchromatlösung. Lässt nur Strahlung länger als 500 $\mu\mu$ durch. Keine merkliche Schliere.

2. Reihe. 5 cm 0·5 %iges Chininsulfat in verdünnter Schwefelsäure. Lässt alle Strahlen länger als 420 $\mu\mu$ hindurch: Schwach sichtbare Schliere.

3. Reihe. Dunkles Kobaltglas, 2 cm gesättigte $CuSO_4$-Lösung, 1 cm 0·05 %iges Chininsulfat. Lässt nur Blau und Violett, und kein Ultraviolett durch. Deutliche Streifenschliere.

4. Reihe. 1 cm 0·05 %iges Chininsulfat. Lässt alles sichtbare Licht durch: Schliere sehr deutlich.

5. Reihe. 5 cm Wasser. Lässt auch langwelliges Ultraviolett durch: Schliere sehr deutlich.

Die Aufnahmen lassen natürlich nur qualitativ auf die Stärke des Effektes schliessen. Sie zeigten aber deutlich, dass er im kurzwelligen Licht besonders ausgesprochen ist. In derselben Richtung nahm auch der direkt an dem Indextropfen zu beobachtende Draper-Effekt vom Gelbfilter zum Wasserfilter zu. Auch hier liegen zunächst nur Schätzungen vor, da die gleichzeitige photographische Registrierung des Effektes nach Art des Abschnittes 2 die Apparatur für diese gewissermassen orientierenden Versuche zu kompliziert gemacht hätte. An der Parallelität beider Erscheinungen ist aber auch nach diesen Versuchen nicht zu zweifeln.

§ 8. Versuche mit Funkenlicht.

Die Erfahrungen über die Entstehung der Schliere bei kurzdauernden Erregungen hatten gezeigt, dass der durch den rotierenden Sektor erzeugte Lichtblitz nicht kurz genug zur Erkenntnis der Erscheinung ist. Es wurde deshalb zur Erregung der Funken, wie schon in § 2 erwähnt wurde, eine Batterie von 4 Leydener Flaschen benutzt, welche

durch eine grosse zweiplattige Influenzelektrisiermaschine aufgeladen war.

Die subjektiven Vorversuche mit Fernrohrbeobachtung und kontinuierlicher Schneidenbeleuchtung gaben zunächst nur unsichere Resultate. Wenn ein Funken zwischen Elektroden verschiedenen Materials in etwa 1 cm übersprang, konnte allerdings ein deutlicher Draper-Effekt am Index, aber nur unregelmässig eine stossartige Wolkenbildung in der Zelle beobachtet werden. Der Funken befand sich in diesen Fällen in unmittelbarer Nähe der Gefässwand. Wenn er durch ein starkes Mikroskopobjektiv in das Innere der Zelle hineinprojiziert wurde, war überhaupt keine Wirkung zu bemerken.

Die Form der stossartigen Wolkenerscheinung liess vermuten, dass sie vielleicht gar nicht photochemischen Ursprungs war, sondern durch die Erschütterung der Wand durch den scharfen Funkenknall entstanden war. Diese Vermutung wurde durch einen Versuch mit Luft im Bestrahlungsgefäss bestätigt, bei der sich eine ähnliche Erschütterungswolke zeigte. Um diese Störung auszuschalten, wurde bei allen Versuchen mit Funken zwischen diesem und der Gefässwand eine dünne Glasplatte eingeschaltet, welche die Erschütterung vollkommen auffing.

Mit dieser Vorsichtsmassregel konnte dann aber auch in empfindlichem Gasgemisch überhaupt keine deutliche Wolke beobachtet werden. Da aber der manometrische Draper-Effekt in ähnlicher Stärke vorhanden war, wie bei guten Beobachtungen der Streifenschliere, konnte das Ausbleiben der Wolke bei der Funkenerregung vielleicht dadurch erklärt werden, dass der Strahlengang, welcher die Gestalt des Raumteils bedingt, in dem der Brechungsexponent sich ändert, bei der Funkenbelichtung ungünstiger zur Beobachtung der Schliere war als bei der Erregung durch das schmale Strahlenbündel der Bogenlampe.

In der Tat waren in diesem mit seinem scharfen Rand die Dichteunterschiede gegen die Umgebung viel stärkere, als bei der Strahlung des Funkens, welche fast die ganze Zelle durchsetzte. Um also bei Funkenerregung bei horizontal liegenden Messerschneiden im Sinne der Betrachtungen von S. 15 möglichst deutliche Effekte zu erhalten, musste die Funkenstrahlung gleichfalls in Form scharf abgegrenzter horizontaler Lichtkegel in das Bestrahlungsgefäss geleitet werden. Dies wurde durch zwei streifenförmige Fenster erreicht, welche aus der schwarzen Lackierung auf der Innenseite des Bestrahlungsgefässes ausgespart waren. Die Fenster waren 4 mm breit und 20 mm lang und waren durch einen 4 mm breiten schwarzen Streifen voneinander getrennt. Durch diese Fenster trat das Strahlenbündel wenigstens in

ihrer unmittelbaren Nähe sicher mit scharfen Rändern in die Zelle ein. Zwei Fenster wurden gewählt, um die erwartete Schlierenerscheinung sicher von zufälligen Verunreinigungen auf den Verschlussplatten unterscheiden zu können.

Zur Erregung wurde jetzt eine Reihe von 5 Funken zwischen Magnesiumstreifen verwendet, welche parallel dicht neben den Fenstern unter Zwischenschaltung der Schutzglasplatte angebracht war. Mit dieser Einrichtung konnten mehrfach Wolken beobachtet werden. Doch war die Beobachtung wegen der Unregelmässigkeit, mit der die Funken überschlugen, sehr viel unsicherer und ermüdender als bei der Streifenschliere.

§ 9. Versuche zur Auffindung der Funkenschliere.

Um die Schliere selbst zu beobachten, wurden die Erfahrungen bei der Untersuchung der Streifenschliere verwertet, und wie dort

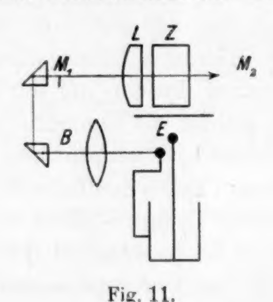


Fig. 11.

wurde auch hier das Erregungslicht gleichzeitig zur Beleuchtung der Messerschneide M_1 verwendet. Dies war durch eine Kombination von Reflexionsprismen und einer langbrennweitigen Linse in der Weise möglich, wie es schematisch in der Fig. 11 wiedergegeben ist. Die Funkenstrahlung konnte also auf zwei Wegen in die Zelle eintreten: direkt mit grosser Intensität als Erregungsstrahlung durch die beiden Fenster auf der Zellenwand, und auf dem Umweg über die Messerschneide M_1 sehr stark geschwächt als Beleuchtungsstrahlung.

Die Strahlung brauchte 10^{-8} Sekunden, um auf dem etwa 3 m weiten Umweg über die Beleuchtungsmesserschneide M_1 in das Bestrahlungsgefäss einzutreten. Da die Dauer des Funkens in der Serie von 5 Einzelfunken in der Grössenordnung von ungefähr 10^{-7} Sekunden liegt, fanden Erregung und Beleuchtung praktisch gleichzeitig statt.

Bei dieser Anordnung war es aber nicht möglich, den Effekt im Fernrohr zu sehen, obgleich die Fenster an der Gefässwand in allen

möglichen Gestalten variiert wurden, um eine möglichst wirksame Form der ablenkenden Stelle hervorzurufen, und obgleich der Ausschlag an dem kleinen Manometer deutlich sichtbar war. Gleichzeitigkeit von Erregung und Dilatation schien also nicht zu bestehen.

Um die Beleuchtung gegen die Erregung um eine kurze Zeit zu verzögern, wurde eine Schaltung verwendet, die Töpler angegeben hat, um die durch den Knall eines elektrischen Funkens erregten Schallwellen zu beobachten und zu photographieren. Die Anordnung ist in der Fig. 12 schematisch wiedergegeben.

Zur Beleuchtung und Erregung wurden jetzt zwei getrennte Funkenstrecken *B* und *E* verwendet, die aber nicht direkt in Serie geschaltet waren, sondern auf dem Wege von der grossen Erregungsfunkenserie *E* zum kleinen Beleuchtungsfunken *B* musste eine kleine Zusatzkapazität, als welche eine kleine Leydenerflasche verwendet wurde, aufgeladen

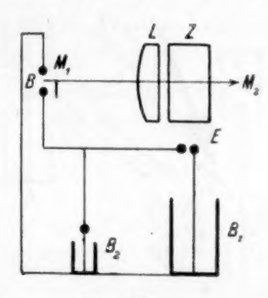


Fig. 12.

werden. Die hierfür erforderliche Zeit verursachte eine kleine Verzögerung des Überspringens des Beleuchtungsfunkens *B*.

Die Messung der Verzögerungszeit geschah in der von Töpler angegebenen Anordnung. Hierzu wurde der Erregungsfunke *E* direkt vor der grossen Fernrohrlinse in der optischen Achse der ganzen Anordnung, nachdem die Belichtungszelle entfernt war, angebracht, aber durch eine kleine Scheibe für die direkte Beobachtung verdeckt. Der Knall erregte dann eine Schallwelle, welche sich als kreisförmige Luftverdichtung ausbreitete. Sie konnte dann auf der Linse durch die nach einer kurzen Zeit eintretende Momentanbeleuchtung sichtbar gemacht werden. Aus dem Radius einer solchen Schallwelle, welche in einer Photographie in der Fig. 4a der Tafel II wiedergegeben ist, konnte dann mit der bekannten Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in der Luft die Verzögerungszeit ermittelt werden. Der Radius war bei der verwendeten Kapazität nicht immer konstant, er betrug zwischen

3 mm und 30 mm und die Verzögerungen lagen daher zwischen 10^{-5} und 10^{-4} Sekunden.

Wenn dann ohne weitere Veränderung der elektrischen Anordnung die Zelle und der Erregungsfunken E wieder an die für die Versuche erforderliche Stelle gebracht wurden, war der Draper-Effekt in der gewohnten kräftigen Art vorhanden, dagegen konnte die erwartete Chlorknallgasschliere nicht aufgefunden werden. Diese Versuche zeigten also, dass auch die schon recht erhebliche Verzögerung von 10^{-4} Sekunden noch zu gering war, um die Schliere zur Entwicklung zu bringen.

Dieses Resultat war sehr unerwartet, denn aus den Versuchen mit dem rotierenden Sektor ging hervor, dass die sicher vorhandene Streifenschliere nach $^1/_5$ Sekunden vollkommen aufgelöst war, während

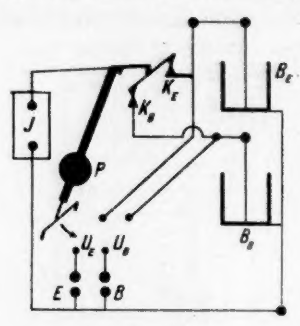


Fig. 13.

die letzten Beobachtungen gezeigt hatten, dass sie sich innerhalb $^1/_{10000}$ Sekunde nach der Funkenerregung überhaupt noch nicht merklich gebildet hatte. Die Zeit, in der sie also überhaupt zu beobachten war, musste demnach zwischen diesen beiden Grenzwerten liegen.

Man musste also die geeignete Verzögerungszeit, nach der eine beobachtbare Schliere zu erwarten war, mit anderen Mitteln aufsuchen, und dies konnte scheinbar mit relativ groben mechanischen Mitteln geschehen. Hierzu wurde die Apparatur in der folgenden Weise angeordnet.

Es wurden wieder zwei Funkenstrecken benutzt. Die Einschaltung des Erregungs- und Beleuchtungsfunkens wurde aber jetzt mit Hilfe eines schweren Kontaktpendels erreicht. Zur Verstärkung beider Funken diente je eine Flaschenbatterie B_E und B_B. Wenn das Pendel sich in der in Fig. 13 gezeichneten Lage befand, wurden die Batterien durch die Influenzelektrisiermaschine J aufgeladen. Beim Loslassen

wurde die Ladung durch Abheben der Kontakte bei K_E und K_B unterbrochen und gleichzeitig die beiden Batterien voneinander getrennt. Bei U_E und U_B befanden sich in den Leitungen von den Batterien B_E und B_B zu den Funkenstrecken E und B Unterbrechungsstellen. Das Pendel trug nun an seinem unteren Ende einen schmalen horizontal gestellten Blechstreifen, welcher die Funkenleitungen beim Vorbeigang des Pendels bei U_E und U_B kurz schloss. U_E und U_B konnten in verschiedenen Abständen in der Richtung der Schwingung des Pendels eingestellt werden; ausserdem war die Geschwindigkeit des Pendels, das an einem Anschlag festgehalten wurde, durch Vergrösserung oder Verkleinerung der Amplitude regulierbar.

Für die Lineargeschwindigkeit v eines Punktes vom Radius r gilt:

$$v = \frac{2\pi r}{\tau} \sqrt{\sin^2 \frac{A}{2} - \sin^2 \frac{\alpha}{2}},$$

wobei τ die Schwingungsdauer, A den Loslassungswinkel und α den Winkel der augenblicklichen Ablenkung bedeuten. α war in allen Fällen sehr klein, da sich die Unterbrechungsstellen nahe dem Fusspunkt des Pendels befanden. Es galt also einfach:

$$v = \frac{2\pi r}{\tau} \sin \frac{A}{2}.$$

In unserem Falle war das Pendel 110 cm lang und wurde aus einem Winkel von 20° losgelassen. Bei 96 Schwingungen in der Minute ergab sich daraus eine Lineargeschwindigkeit:

$$\frac{2 \cdot 3{\cdot}14 \cdot 110 \text{ cm} \cdot 96}{60 \text{ sec.}} \cdot 0{\cdot}1736 = 191 \text{ cm/sec.}$$

Waren die Unterbrechungsstellen in einer Entfernung von 1 cm aufgestellt, so erhielt man eine Zeitdifferenz von $^1/_{191}$ Sekunden.

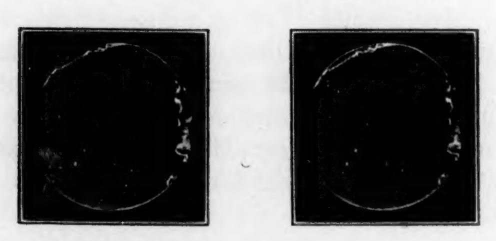


Fig. 14.

Mit Hilfe dieser Einrichtung gelang es nun in der Tat, die erwartete Schliere zu beobachten, wenn die Verzögerungszeit zwischen $^1/_{20}$ und $^1/_{40}$ Sekunden lag. Wenn die beiden Fenster auf der inneren

Gefässwand die auf S. 22 erwähnte streifenförmige Gestalt hatten, stellt sich die Erscheinung in der Art der in Fig. 14 wiedergebenen Photographie dar, in welcher die Eintrittsstellen der Strahlung deutlich zu erkennen sind (links erregt, rechts unerregt).

§ 10. Photographische Aufnahme der Funkenschlieren.

Die subjektiven, im vorigen Abschnitt beschriebenen Versuche hatten ergeben, dass die Funkenschliere $^1/_{10000}$ Sekunden nach der Erregung noch nicht sichtbar ist, dass sie dagegen nach $^1/_{40}$ Sekunden deutlich entwickelt ist. Sie musste also erst in der Zwischenzeit entstanden sein, und es war wegen der Bedeutung dieser vollkommen neuen Tatsache, auf welche in der vorhergehenden Mitteilung[1]) näher hingewiesen worden ist, erforderlich, sie objektiv vollkommen sicher zu stellen.

Hierfür wurden zwei photographische Wege verwendet. Bei dem ersten wurden durch Abstandsänderungen der Unterbrechungsstellen U_E und U_B die Verzögerungszeiten variiert und mit derselben Verzögerungszeit wiederholt das Chlorknallgas erregt. Die Versuche mit dem rotierenden Sektor hatten gezeigt, dass in diesen Fällen die Schliere immer wieder in gleicher Weise auftrat. Wegen der Lichtschwäche des Beleuchtungsfunkens und wegen der relativ grossen Abbildung der Zelle auf der Aufnahmeplatte, musste dann ebenso, wie es bei der Photographie der Streifenschliere geschehen war, eine grössere Anzahl von Aufnahmen, die ebenso viel Einzelversuchen entsprachen, auf derselben Plattenstelle gemacht werden. Das Verfahren war sehr mühsam und zeitraubend, erschien aber zur vollkommenen sicheren Festlegung der Resultate unbedingt erforderlich, weil es auf andere Weise nicht möglich war, die Schliere genügend gross photographisch wiederzugeben. Der zweite Weg sollte es ermöglichen, bei einer einzigen Erregung die Entwicklung der Schliere in ihren einzelnen Stadien, ähnlich wie bei einer kinematographischen Aufnahme zu verfolgen. Er konnte erst beschritten werden, nachdem mit der ersten Methode die nötigen Erfahrungen über die Erscheinung gesammelt waren. Die Verwendung des Pendels war in diesem Fall natürlich ausgeschlossen.

I. Anordnung.

Die Anordnung ist dieselbe wie für die subjektive Beobachtung der Funkenschliere mit zwei getrennten Funkenstrecken. Nur war

[1]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 407 (1923).

an Stelle des Beobachtungsfernrohres eine photographische Anordnung wie im § 7 beschrieben, vorgesehen. Es wurden ebenso, wie bei den Aufnahmen der Streifenschlieren für jede Verzögerungszeit zweimal die erregte und zweimal die unerregte Zelle photographiert. Im letzten Fall war natürlich der Erregungsfunken auch eingeschaltet, doch wurde seine Strahlung durch eine Blende von der Belichtungszelle abgeschirmt. Die elektrischen Verhältnisse waren also bei sämtlichen Aufnahmen dieselben. Jedes der Bilder entsprach meistens 32 Einzelaufnahmen.

Für eine solche Serienaufnahme, wie sie z. B. in der Fig. 5a der Tafel I als Ausschnitt wiedergegeben ist[1]), waren daher 640 Einzelaufnahmen erforderlich, und das in der Zelle befindliche lichtempfindliche Chlorknallgasgemisch wurde 320 mal erregt. Es war durchaus möglich, dass während der ziemlich langen Gesamtversuchsdauer die Empfindlichkeit des Systems sich veränderte, so dass etwa beobachtete Veränderungen der Schlieren hierauf und nicht auf die Veränderung der Verzögerungszeiten zurückzuführen sind. Um diese Fehlerquelle auszuschliessen, wurde die erste und die letzte Versuchsreihe des Gesamtversuches mit derselben Verzögerungszeit von $^1/_{40}$ Sekunden aufgenommen. Die Schliere kam am Schluss in derselben Weise wie am Anfang heraus (nicht reproduziert), und die Empfindlichkeit des Gasgemisches hat sich also in der Zwischenzeit nicht merklichgeändert.

Die Serien sind nur in Teilaufnahmen in den Figuren wiedergegeben. Davon zeigt die Fig. 5a, dass bei einer Verzögerungszeit von ungefähr $^1/_{300}$ Sekunde noch nichts von der Schliere zu bemerken ist. Sie entwickelt sich erst nach ungefähr $^1/_{160}$ Sekunde und hat sich bei $^1/_{40}$ Sekunde deutlich ausgebildet. In anderen nicht reproduzierten Versuchsserien wurden die Verzögerungszeiten noch mehr verlängert. Die bei $^1/_{40}$ Sekunde ziemlich scharfe Schliere wird mit zunehmender Verzögerungszeit immer verwaschener, und hat sich nach $^1/_5$ Sekunde vollkommen im Gesamtvolumen des Gefässes aufgelöst. Nach diesen beiden Serien, welche allerdings mit verschiedenen Füllungen der Zelle hergestellt worden waren, liegt das Maximum der Schlierenausbildung zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{20}$ Sekunden Verzögerungszeit. Dies konnte mit einem dritten Versuch, der in der Fig. 6a wiedergegeben ist, bestätigt werden, bei der die (eingeschriebenen) Verzögerungszeiten in grösseren Stufen variiert wurden. Sie zeigt das Maximum der Schliere in demselben Verzögerungsintervall bei $^1/_{40}$ Sekunde. Die wiedergegebenen Photographien sind nur Beispiele aus einer Anzahl analoger Versuche.

[1]) Siehe Anmerkung am Schluss.

II. Anordnung.

Die zweite in der Einleitung zu diesem Abschnitt auf S. 28 erwähnte photographische Methode beabsichtigte die ganze Entwicklung der Schliere bei einer einzigen Erregung in ihren einzelnen Stadien festzuhalten. Hierzu mussten zwei Bedingungen erfüllt werden. Zunächst musste das Schlierenbild so lichtstark auf der photographischen Schicht entstehen, dass eine einzige Exposition zur Aufnahme ausreicht. Dies konnte durch sehr grosse Intensität des Beleuchtungsfunkens, durch Verwendung eines lichtstarken Aufnahmeobjektives und durch starke Verkleinerung des Zellenbildes erreicht werden. Zweitens mussten die Zeitintervalle der einzelnen Serienaufnahmen der Geschwindigkeit angepasst sein, mit der die zu untersuchende Erscheinung abläuft. Da der eigentlich interessante Teil derselben die Entwicklung der Schliere bis zum Maximum ist, das nach dem vorhergehenden in ungefähr $^1/_{50}$ Sekunden erreicht ist, mussten in diesem kleinen Zeitabschnitt eine genügende Anzahl von Einzelaufnahmen hergestellt werden, um den Verlauf genügend genau analysieren zu können.

Es lag zunächst nahe hierfür einen kinematographischen Zeitlupen-Aufnahmeapparat zu verwenden, wie er zur Analyse schneller Bewegungen, besonders beim Sport bekannt ist. Das Kinoobjektiv ist äusserst lichtstark und die Anordnung ermöglicht es bis 500 Einzelaufnahmen in einer Sekunde herzustellen, so dass auf das wichtigste Anfangsstadium der Erscheinung ungefähr 10 Einzelbilder kommen würden. Ausserdem erschien es äusserst instruktiv in einem solchen dann im normalen kinematographischen Projektionsapparat ablaufenden Film die Entwicklung des Anfangs der photochemischen Chlorknallgasreaktion direkt verfolgen zu können. Zuerst würde der Erregungsfunke erscheinen, dann würde sich langsam die Chlorknallgasschliere ausbilden und sich dann im ganzen Bestrahlungsgefäss auflösen, bis schliesslich nach einer verhältnismässig langen Zeit die Bewegung des Wasserindex in dem Manometerrohr den eigentlichen Draper-Effekt anzeigen würde.

Die Gründe, welche uns veranlassten, die Versuche mit der Zeitlupe zunächst noch aufzuschieben, sind einesteils optische, weil die rotierenden Spiegel, welche das Bild auf einer Stelle des kontinuierlich sich fortbewegenden Films erhalten sollen, ganz anderen Aufnahmebedingungen angepasst sind, als sie bei unseren Versuchen vorlagen. Dann aber waren die Versuche durch die sehr bedeutenden Kosten zunächst leider unmöglich.

Es wurde deshalb versucht, das erstrebte Ziel provisorisch mit einfacheren Mitteln zu erreichen. Dies war dadurch möglich, dass die Beleuchtung durch einen möglichst gleichmässigen und schnellen Funkenstrom bewirkt wurde, der eine Reihe von Zellenbildern auf einer bewegten Aufnahmeschicht entstehen liess. Die Erregung des Chlorknallgases musste dann durch einen vollständig anderen Stromkreis mit einem einzigen starken Funken bewirkt werden, und die Veränderung der Schliere mit der Zeit würde dann in den einzelnen Zellenbildern zu erkennen sein. Die Abbildung musste mit einem kurzbrennweitigen Objektiv geschehen. Eine besonders grosse freie Öffnung war nicht unbedingt erforderlich, weil das auf die Aufnahmelinse projizierte Bild des Beleuchtungsfunkens nur ungefähr 1 cm gross war.

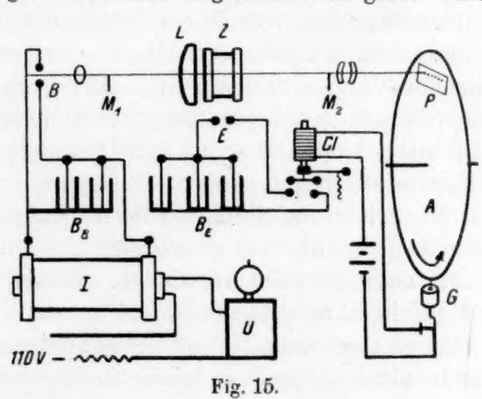


Fig. 15.

Die Apparatur setzte sich aus der Beleuchtungseinrichtung, dem Erregungsfunken und dem Aufnahmeapparat mit automatischen Schalteinrichtungen zusammen (Fig. 15).

Zur Beleuchtung diente ein kleines Induktorium I mit 8 cm Schlagweite, in dessen Primärkreis ein Leuchtgas-Quecksilberunterbrecher U eingeschaltet war, der etwa 300 Funken in der Sekunde liefern konnte. Der Induktor wurde mit einer Spannung von 110 Volt und einer durchschnittlichen Stromstärke von 4 Amp. betrieben. Zwei grosse Leydener Flaschen B_B dienten als Kondensator. Als Elektrodenmaterial bewährte sich Magnesium am besten. Die Enden wurden meisselförmig zugespitzt, da gewöhnliche spitze Kegel sich zu rasch abnutzten und bei Anwendung von halbkugelförmigen Enden das Wandern des Funkens eine schwankende Helligkeit des Bildes verursachte. Der Funke B hatte eine Länge von etwa 3 mm und wurde durch ein Linsensystem von 10 cm Brennweite auf der Kante M_1 etwas vergrössert abgebildet.

Als *Erregungsfunke* E diente dieselbe Einrichtung wie früher, eine Serie von fünf kleinen Funken; zur Erzeugung wurde die obenerwähnte Influenzmaschine benutzt. Drei grosse Leydener Flaschen B_E dienten als Kondensator.

Der *Aufnahmeapparat* erfuhr mehrere Veränderungen während des Versuches. Zunächst bestand die Absicht, mit Hilfe eines rotierenden Prismas das Funkenbild auf einen kreisförmig um die Drehungsachse des Prismas angebrachten Film zu projizieren. Mit der verfügbaren Anordnung reichte aber die Bildhelligkeit nicht aus; die letztere konnte nur durch Verkürzung der Brennweite des Aufnahmeobjektivs erreicht werden, die Spiegelanordnung war dann aber dazwischen nicht unterzubringen. Das reflektierende Prisma wurde also fortgelassen und mit Hilfe eines Objektivs von 20 cm Brennweite das Bild direkt auf einer photographischen Platte erzeugt, die um eine normal zur Plattenebene stehende Achse drehbar war. Die Drehungsachse war mit der optischen Achse des Apparates parallel, aber 3 cm seitlich verschoben. Die Bilder kamen also bei der Drehung auf einen Kreis von 6 cm Durchmesser zu liegen.

Mit dieser Drehvorrichtung, die entweder mit der Hand oder durch eine Spiralfeder betätigt wurde, war gleichzeitig die automatische Einschaltung der Beleuchtungsfunken verbunden. Diese wurde dadurch erreicht, dass der Primärkreis des Induktors vor und nach der Aufnahme durch einen entsprechenden Nebenschluss kurzgeschlossen wurde, so dass also der Induktionsapparat zu wenig Strom erhielt, um Funken zu geben. Die Drehachse des Aufnahmeapparates trug einen metallenen Hebelarm, der in Ruhestellung an einem Kontakt anlag und damit den Kurzschluss herstellte. Sobald die Drehung der Aufnahmeplatte begann, verliess der Hebel den feststehenden Kontakt, die Funken schlugen nun so lange, bis der Hebel nach einer ganzen Umdrehung den Kontakt wieder berührte.

Die Aufnahme geschah nun derart, dass zunächst die Zelle mit frischem Gas gefüllt und dann die Influenzmaschine in Betrieb gesetzt wurde. Die Erregungsfunken schlugen dann in regelmässigen Zeitabständen. Kurz bevor ein Funke zu erwarten war, wurde mit der Drehung der Platte begonnen und damit gleichzeitig die Beleuchtungsfunken ausgelöst. Im Laufe der Umdrehung (etwa $^1/_2$ sec.) musste dann der Erregungsfunke schlagen, der ebenfalls auf der Platte einen Eindruck hinterliess. In dem genauen Abpassen des rechten Augenblicks, wann mit der Drehung der Platte begonnen werden musste, lag eine erhebliche experimentelle Schwierigkeit. Trotzdem gelang es

mehrmals, den Erregungsfunken an die geeignete Stelle zu bringen und damit brauchbare Aufnahmen zu erzielen. Um aber weniger vom Zufall abhängig zu werden, wurde die Einrichtung folgendermassen umgeändert (Schema: Fig. 15):

Zur gleichmässigen Bewegung der Platte wurde, da keine Einrichtung zur Verfügung stand, sie mit der richtigen Geschwindigkeit „fallen“ zu lassen, eine grosse in Kugellagern drehbare Aluminiumscheibe *A* verwendet, auf welcher die Aufnahmeplatte *P* im Format $12 \times 4{\cdot}5$ cm mit etwas Klebwachs befestigt war. Durch Gewichte *G*, welche an der Aluminiumscheibe befestigt wurden, wurde sie in ein physisches Pendel verwandelt, und die Aufnahmeplatte trat in die optische Achse der Anordnung ein, wenn das Gewicht seinen tiefsten Punkt und die Winkelgeschwindigkeit ihren höchsten Wert erreicht hatte. Die Geschwindigkeit konnte durch Veränderung der Gewichte in weiten Grenzen variiert werden. Sie wurde empirisch durch Vorbeibewegen einer berussten Platte an Stelle der Aufnahmeplatte an einer elektromagnetischen Stimmgabel von 100 Perioden ermittelt. Die durch die Stimmgabel gezeichnete Wellenlinie wurde dann auf die Bilder aufkopiert (siehe die Figuren der Tafel II).

Das Pendel hatte gleichzeitig die Schliessung des Erregungsfunkens zu besorgen. Hierzu war zwischen der Flaschenbatterie B_E und dem Serienfunken *E* eine Unterbrechungsstelle eingeschaltet, über welcher eine Verbindungsbrücke von einem Elektromagneten *El* gegen die Kraft einer Feder festgehalten wurde. Solange der Strom im Elektromagneten floss, konnte kein Erregungsfunke überschlagen, bei eintretender Stromlosigkeit wurde der Funken ausgelöst. Die Unterbrechung des Elektromagnetenstromes besorgte das Pendel an seinem tiefsten Punkt durch Umwerfen eines Kontaktes. In diesem Augenblick befand sich die Platte in der optischen Achse des Töpler-Apparates.

Die Aufnahme geschah dann so, dass nach Füllung der Küvette zuerst der Beleuchtungsfunkenstrom eingeschaltet und dann das Pendel losgelassen wurde. Dieses löste den Erregungsfunken aus, der sich dadurch auf der Aufnahmeplatte neben der Küvette abbildete. Das Pendel wurde dann nach einer halben Schwingung festgehalten, um eine Doppelexposition durch den weiter schlagenden Beleuchtungsfunkenstrom zu vermeiden.

In den Fig. 7a und 8a der Tafel sind einige der so entstandenen Reihenaufnahmen wiedergegeben. Auf der unteren Reihe von Fig. 7a, welche nur schwach vergrössert worden ist, um den Verlauf der ganzen Erscheinung zu zeigen, sieht man bei ↓ den Funken abgebildet. In dem

unmittelbar danach folgenden Zellenbild kann man schon die kleine Schliere deutlich sehen, während sie unmittelbar vor dem Funkenbild noch nicht vorhanden ist. Am Ende der abgebildeten Reihe (nach $^1/_{10}$ Sekunde) ist sie fast vollkommen wieder aufgelöst. Es ist dies ein Beweis dafür, dass die Strahlung des Beleuchtungsfunkens, welche ja schon vor der eigentlichen Erregung in die Zelle eintritt, viel zu schwach ist, um überhaupt eine Erregung des lichtempfindlichen Gasgemisches zu bewirken. Die einkopierte Wellenlinie der Stimmgabel lässt die Anzahl der Bilder pro Sekunde ablesen.

Dieselbe, etwas stärker vergrösserte Aufnahme in der oberen Reihe der Fig. 7a zeigt die charakteristische Gestalt der durch das Doppelfenster erzeugten Doppelschliere und gleichzeitig die allmähliche Auflösung der Erscheinung im weiteren Verlauf des Versuches. Es fällt aber auf, dass das Maximum der Schliere scheinbar schon im ersten Zellenbild nach dem Funken erreicht ist, also innerhalb ungefähr $^1/_{300}$ Sekunde.

Dieses für das beschränkte Unterscheidungsvermögen der Anordnung praktisch momentane Entstehen der Schliere steht nun in einem gewissen Widerspruch zu den Ergebnissen der früheren Versuche, nach denen die maximale Entwicklung der Schliere erst nach ungefähr $^1/_{100}$ bis $^1/_{40}$ Sekunde erreicht ist, was dem vierten bis siebenten Zellenbilde entspricht. Der Schlüssel für diese Unstimmigkeiten wurde schliesslich in der Tatsache gefunden, dass zufällig das für diese Aufnahme verwendete Gas ziemlich unempfindlich war, wie aus dem schwachen Draper-Effekt geschlossen werden konnte. Die Empfindlichkeit des Gemisches wurde dann durch die einzige vorläufig verwendete Methode gesteigert, dass die Gasentwicklung vor der eigentlichen Füllung der Zelle längere Zeit im Dunkeln fortgesetzt wurde. Die Vergrösserung des Draper-Effektes an dem Zellenmanometer von 2 mm auf etwa 10 mm zeigte die Steigerung der Empfindlichkeit an.

In der Fig. 8a sind drei noch stärker vergrösserte Aufnahmen nebeneinander wiedergegeben, durch welche der erste Teil der Erscheinung, das Anklingen der Schliere, illustriert werden soll. Die oberste Reihe entspricht der schon besprochenen Aufnahme (Draper-Effekt etwa 2 mm). Man erkennt in dem Zellenbild unmittelbar unter dem Funken eine spurenweise Andeutung der Schliere, die im folgenden Bild voll entwickelt ist. Die zweite Reihe entspricht einem etwas empfindlicheren Gasgemisch (Draper-Effekt etwa 5 mm). Man erkennt deutlich das Maximum der Schliere erst beim zweiten Bild nach dem Funken (↓). Die dritte Reihe endlich stellt eine Aufnahme mit dem emp-

findlichsten bei diesen Versuchen verwendeten Gase dar (Draper-Effekt etwa 10 mm). Das Maximum der Schliere erscheint im dritten oder vierten Bild, also etwa $^1/_{100}$ Sekunde später als die Erregung (↓).

Die Diskussion dieser Erscheinungen wurde schon in der vorhergehenden Mitteilung[1]) vorgreifend begonnen. Sie zeigen zunächst aber ganz sicher, ohne irgendwelche Festlegung auf eine theoretische Grundlage, dass in dem hier untersuchten Fall einer durch Lichtwirkung hervorgerufenen chemischen Reaktion die „Empfindlichkeit", welche im allgemeinen mit der Reaktionsgeschwindigkeit selbst identifiziert wird, als etwas ganz anderes nachgewiesen worden ist. Und zwar scheint es, als ob die Geschwindigkeit selbst, also die Vermehrung der Salzsäure in der Zeiteinheit, die in diesem Fall das Zeitintervall zwischen zwei Zellenbildern ist, bei den verschieden empfindlichen Gasgemischen immer dieselbe ist. Die Tatsache, dass nach einer gewissen Zeit ein Maximum der Schlierenentwicklung eintritt, und dass die hierfür benötigte Zeit bei einem empfindlichen Gasgemisch grösser ist, als bei einem unempfindlichen, ist ein experimenteller Beweis dafür, dass der gesamte für die früheren gröberen Beobachtungsmethoden scheinbar momentan sich abspielende Prozess in Wahrheit aus einer Kette nacheinander sich abspielender Einzelprozesse besteht, und dass die Länge dieser Kette bei einem empfindlicheren Gasgemisch eine grössere ist, als bei einem unempfindlicheren.

Weiter führen aber die hier beschriebenen Versuche zu einer Konsequenz für die weitere experimentelle Behandlung der Frage. Sie haben allerdings gezeigt, dass das angestrebte Ziel, eine trägheitsfreie Untersuchungsmethode der ersten Stadien einer photochemischen Gasreaktion durch die Verwendung der optischen Töplerschen Schlierenmethode erreicht worden ist. Die Methode reichte dafür aus, die zeitliche Struktur der Entwicklung einer photochemischen Reaktion im wesentlichen aufzuklären und zu zeigen, dass die photochemische Chlorknallgasreaktion in Wahrheit kein Vorgang ist, der zeitlich unmittelbar mit der Belichtung selbst zusammenfällt. Es hat sich vielmehr ergeben, dass der eigentliche Prozess, der zur Entstehung zahlreicher Salzsäuremoleküle führt, in Wahrheit ein rein chemischer ist, der nichts mehr mit der Bestrahlung zu tun hat. Die photochemische Chlorknallgasreaktion ist also eine typische photochemische Nachwirkungserscheinung, die ausserordentlich schnell abläuft.

Weiter haben aber die Versuche dargetan, dass die Grenzen des

[1]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **106**, 424 (1923).

mit der Schlierenmethode Erkennbaren im wesentlichen erreicht worden sind. Die Hauptaufgabe der weiteren experimentellen Entwicklung ist es jetzt, den genauen Verlauf der Erscheinung vor dem Erreichen des Maximums kennen zu lernen. Dafür können aber Vergleiche der „Stärke" und „Deutlichkeit" der Schliere nicht mehr verwendet werden, da sie erstens von der Unregelmässigkeit des Beleuchtungsfunkens, die niemals zu vermeiden ist, und zweitens aber auch von der Unsicherheit der photographischen Aufnahmematerialien abhängig ist. Über die Fortsetzung der Versuche mittels einer Interferenzmethode soll berichtet werden, wenn die leider durch sehr viele Hinderungen beeinflussten Vorbereitungen es zulassen werden.

§ 11. Zusammenfassung.

Bei der photochemischen Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Chlorwasserstoff findet zunächst eine Volumenausdehnung statt, welche bei Momentanbelichtung sofort mit dem Aufhören der Strahlung wieder zurückgeht. Diese Erscheinung, der sogenannte Draper-Effekt, wurde mit einigen neuen Methoden untersucht, weil Aussicht vorhanden war, dass die Kenntnis der in dem Draper-Effekt zum Ausdruck kommenden ersten Stufe der photochemischen Reaktion ihre Aufklärung weiter fördern konnte.

Hierzu wurden die Bewegungen des Manometerindexes mittels einer photographischen Registriermethode objektiv dargestellt. Durch Vergleiche mit Manometerbewegungen, welche durch die Erwärmung eines Luftthermometers bei kurzdauernder Einführung elektrischer Energie hervorgerufen wurden, konnte gezeigt werden, dass die Indexbewegungen beim Draper-Effekt in ganz analoger Weise verlaufen, und dass das schnelle Zurückgehen des Druckes durch die schnelle Abkühlung der erhitzten Gaswolken an der Gefässwand bedingt ist. Der Draper-Effekt wird also durch eine Erwärmung hervorgerufen und nicht etwa durch eine primäre Spaltung der Chlormoleküle in Atome, wie dies früher von einigen Autoren vermutet wurde.

Es konnte festgestellt werden, dass die thermische Ausdehnung des belichteten Chlorknallgases quantitativ übereinstimmte mit einer Berechnung, welche die Menge des bei der photochemischen Reaktion entstandenen Chlorwasserstoffes und seine Wärmetönung berücksichtigte. Hiermit wurde die früher schon von Mellor mit einfacheren Hilfsmitteln festgestellte Tatsache bestätigt, dass der Draper-Effekt durch eine schwache Chlorknallgasexplosion hervorgerufen wird.

Die photographischen Registrierkurven zeigten, dass in schwefelsäuretrockenem Chlorknallgas der Draper-Effekt sofort nach der Füllung des Bestrahlungsgefässes mit empfindlichem Gasgemisch auftritt. Nach Einführung von flüssigem Wasser musste das Wasser erst lange Zeit von dem Gasgemisch durchperlt werden, bevor der Draper-Effekt wieder in derselben Stärke auftritt, wie in dem trockenen Gase.

Bei Funkenbelichtung hatte bei Gegenwart von flüssigem Wasser in der Zelle der Draper-Effekt, welcher durch den ersten Funken ausgelöst wurde, eine charakteristisch andere Gestalt als die durch die folgenden Funken erzeugten. Nach der ersten momentanen stossartigen Ausdehnung des Gases setzte eine zweite viel langsamere Dilatation ein, und erst dann ging der Flüssigkeitsfaden des Manometers hinter seine Ausgangsstellung zurück. Diese schliessliche Kontraktion entspricht der Absorption der entstandenen Salzsäure durch das Sperrwasser. Bei allen folgenden Funken kontrahierte sich die Gasmasse nach dem ersten stossartigen Effekt in normaler Weise.

Die Deutung für die sekundäre langsamere Ausdehnung beim ersten Funken ist vielleicht in dem Entstehen von Kondensationswärme bei der Bildung flüssiger Tröpfchen von konzentrierter Salzsäure aus Wasserdampf innerhalb des Gasvolumens zu suchen. Die bei den folgenden Funken gebildete Salzsäure findet daher nur Wasserdampf einer viel geringeren Tension vor, sie kondensiert sich daher im flüssigen Sperrwasser, welches die entwickelte Kondensationswärme aufnimmt. Die in früheren Versuchen anderer Autoren gefundenen Einflüsse des Wasserdampfes auf die Reaktion stehen hiermit im Einklang.

Es wurde festgestellt, dass die photographische Registrierung des Draper-Effektes nicht ausreicht, um die Wirkungen ganz kurzer Belichtungen auf das Chlorknallgas kennen zu lernen, weil der ganzen Anordnung naturgemäss eine gewisse Trägheit anhaftet. Ausserdem sagt sie wie jede manometrische Methode nur etwas Integrales über die gesamte Erscheinung aus, während bei photochemischen Reaktionen gerade die Verteilung des Vorganges auf die Stellen verschiedener Lichtintensität von Interesse ist. Es musste daher nach einer Methode gesucht werden, welche möglichst trägheitsfrei war, und welche den Prozess direkt am Ort seiner Entstehung zu beobachten gestattet.

Als eine solche Methode, die nur optisch sein kann, wurde zunächst die Töplersche Schlierenmethode auf die photochemische

Chlorknallgasvereinigung übertragen. Ihre Anwendbarkeit erschien möglich, weil während der Reaktion mit Sicherheit eine starke Veränderung des Brechungsexponenten des Gasgemisches sowohl durch die chemische Veränderung als durch die lokale Temperaturerhöhung zu erwarten war.

Mittels der Töplerschen Anordnung konnte bei kontinuierlicher Beleuchtung die Entstehung einer Wolke bei Belichtung empfindlichen Chlorknallgases beobachtet werden, welche schnell aufstieg. Die Wolke entwickelte sich nur, wenn das Gas: Chlor, Chlorknallgas oder Bromdampf mit kurzwelligem Licht bestrahlt wurde, und ihre Stärke war im wesentlichen mit der Stärke des gleichzeitig am Manometer beobachteten Budde- oder Draper-Effektes parallel.

Da das Aufsteigen der Wolke mit Sicherheit schon ein sekundärer Vorgang war, musste zur genaueren Untersuchung der Erscheinung eine Anordnung getroffen werden, um die mit dem empfindlichen Gasgemisch gefüllte Zelle nur im Augenblick der Belichtung selbst zu beobachten. Dies war durch einen rotierenden Sektor möglich, der immer nur für kurze Zeit das Eintreten der Strahlung in die Zelle und für die Beleuchtung frei gab. Dabei konnte mit Sicherheit eine Schliere beobachtet werden, welche mit dem Gang der Erregungsstrahlung innerhalb der Zelle zusammenfiel. Ihre Stärke bei Verwendung verschiedener Lichtfilter konnte subjektiv beobachtet und photographiert werden. Sie war in erwarteter Weise im kurzwelligen Lichte am stärksten.

Wenn die Beleuchtung der Zelle nur $^1/_2$ Sekunde nach der Erregung stattfand, war die Schliere nicht mehr zu sehen. In dieser Zeit hatten sich also die innerhalb des Strahlungsganges primär abspielenden Veränderungen des Brechungsexponenten über das ganze Zellenvolumen verteilt.

Wenn das Gasgemisch durch einen starken elektrischen Flaschenfunken erregt wurde, war bei gleichzeitiger Beleuchtung durch denselben Funken nichts von einer Schliere zu sehen.

Wenn die Beleuchtung durch einen zweiten Funken durch Einschaltung einer kleinen Kapazität in die elektrische Leitung nach dem Vorbild von Töpler um $^1/_{10000}$ bis $^1/_{100000}$ Sekunden verzögert wurde, war ebenfalls nichts von einer Schliere zu beobachten, trotzdem das Manometer an der Zelle einen starken Draper-Effekt anzeigte. Diese kleinen Verzögerungszeiten bis zur Beleuchtung wurden durch die Beobachtung des Radius einer durch den Knall des Erregungsfunkens erzeugten Schallwelle gemessen.

Da die Existenz der Schliere durch die früheren Versuche erwiesen war, musste sie sich in einer merklichen Zeit ausbilden, welche länger war, als die bisher verwendeten Verzögerungszeiten. Der Beleuchtungsfunken wurde deshalb durch ein Kontaktpendel messbare Zeiten nach dem Erregungsfunken eingeschaltet, und es ergab sich bei diesen Versuchen, dass die Schliere nur dann deutlich zu sehen war, wenn die Verzögerung zwischen $^1/_{100}$ und $^1/_{20}$ Sekunde lag. Bei kürzeren Verzögerungszeiten hatte sie sich noch nicht vollkommen ausgebildet und bei längeren hatte sie sich schon über das ganze Zellenvolumen ausgebreitet und war daher nicht mehr erkennbar. Dieses relativ kleine Zeitintervall, innerhalb dessen die Erscheinung überhaupt zu beobachten ist, wurde subjektiv und durch zahlreiche photographische Serienaufnahmen festgelegt.

Für diese photographischen Versuche musste aber immer eine grosse Anzahl von Aufnahmen übereinander gemacht werden, da eine einzelne Exposition zu lichtschwach war. Um die Entwicklung bei einer einzigen Erregung in ihrem ganzen Verlauf nach Art der kinematographischen Aufnahmen verfolgen zu können, wurde für die Beleuchtung ein Funkenstrom von etwa 300 Funken in der Sekunde verwendet, und durch diesen ebensoviel Einzelaufnahmen auf einer schnell vorbeibewegten photographischen Platte erhalten.

Der Erregungsfunken bildete sich gleichzeitig auf derselben ab, und man konnte so direkt die Entwicklung der Schliere und ihre allmähliche Auflösung über das Zellenvolumen verfolgen.

Hierbei zeigte sich, wie bei den früheren Aufnahmen, dass das Maximum der Schliere nicht unmittelbar mit dem Bild des Erregungsfunkens zusammenfiel, sondern dass es erst in einem etwas später entstandenen Zellenbild auftrat. Der zeitliche Abstand war aber bei einem empfindlichen Chlorknallgas in der Zelle grösser als bei einem unempfindlichen Gas. Im ersten Fall war also eine längere Zeit erforderlich, um die Schliere zu ihrer maximalen Entwicklung zu bringen, wie in einem unempfindlichen Gasgemisch.

Diese Ergebnisse führen mit den nach der ersten photographischen Anordnung erhaltenen Funkenschlieren zu dem Schluss, dass die beobachtete Vereinigung von Wasserstoff und Chlor im Licht zum grössten Teil eine rein chemische Reaktion ist. Der erste Anstoss wird allerdings durch die Bestrahlung geliefert. Dann aber entwickelt sich die Erscheinung in einem gegen die sehr kurze Funkenerregung relativ langen Zeitraum von ungefähr $^1/_{100}$ Sekunden in einer rein chemischen Nachwirkung im Dunkeln. Dieser Dunkelprozess setzt sich aber aus

einer Kette nacheinander ablaufender Einzelvorgänge zusammen, und die grössere Zeitspanne bis zur Erreichung des Maximums bei dem empfindlicheren Gasgemisch zeigt an, dass in diesem Fall die Kette eine längere Zeit läuft, als bei dem unempfindlicheren Gasgemisch.

Es wurden die Grenzen des mit der Töplerschen Schlierenmethode Erreichbaren diskutiert und festgestellt, dass die Methode nicht ausreicht, die feineren Unterschiede im Brechungsexponenten, welche während des Anfangs der Erscheinung von Bedeutung sind, genügend genau quantitativ zu analysieren. Dies scheint nur mit interferometrischen Methoden möglich zu sein, die in Vorbereitung sind.

Bemerkungen zu den Figuren der Tafeln.

Die Originalaufnahmen für 3a, 5a und 6a zeigten Zellenbilder von der Grösse wie in Fig. 6a. Aus technischen Gründen wurde 3a etwas verkleinert und 5a etwas vergrössert. — Die Schlierenaufhellungen der Zellenbilder 5 und 9 der Fig. 5a sind durch Retusche bei der Reproduktion irrtümlicherweise verstärkt worden. Die „Anklingung“ der Schliere kommt bei den Verzögerungszeiten von $^1/_{40}$ und $^1/_{80}$ Sekunden der Fig. 6a richtiger zum Ausdruck. Das $^1/_{10}$ Sekunden-Bild der unerregten Zelle in Fig. 6a zeigt eine fehlerhafte Verschiebung. — In dem Schallwellenbild Fig. 4a ist rechts eine an der linken Platte „reflektierte“ Welle mit grossem Radius angedeutet, die von dem vorhergehenden Funken erregt wurde. — In den Originalen zu den beiden unteren Reihen der Fig. 8a ist der Erregungsfunke ebenso deutlich erkennbar, wie in der oberen Reihe. Er wurde bei der Reproduktion irrtümlicherweise abgedeckt. Seine Stellung ist durch die Pfeile ↓ angedeutet.

Zur Theorie der Liesegangschen „rhythmischen" Fällungen.

Von

Robert Fricke.

(Mit einigen Versuchen von H. Kleebeck und E. Frieling.)

(Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.)

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 7. 23.)

Das von Liesegang entdeckte, für die verschiedensten Gebiete der Naturwissenschaften weitgehendes Interesse besitzende Phänomen der „rhythmischen" Fällung (Bildung „Liesegangscher Ringe") bei Gegeneinanderdiffussion der die Fällung bildenden Reagenzien unter bestimmten Bedingungen ist trotz der Bemühungen vieler Forscher[1]) bisher noch als in seinem Zustandekommen recht ungeklärt zu betrachten. Dies scheint, abgesehen von der Kompliziertheit des Vorganges, sicher auch daran zu liegen, dass man bisher versäumt hat, sich die betreffenden Diffusionsvorgänge und ihre Beeinflussung durch die entstehenden Niederschläge genauer klar zu machen. Zwar hat K. Notboom[2]) in einer kürzlich erschienenen Arbeit, die ohne Zweifel verschiedene Fortschritte in die Auffassung des Problems bringt, den Anfang gemacht, das Versäumte nachzuholen, doch lässt sich durch eine einfache Betrachtung der Art der für die betreffenden Diffusionserscheinungen geltenden Gleichungen, der aus ihnen folgenden wirklichen Gestalt der Diffusionsgefälle und ihrer Beeinflussung durch die

---

[1]) Literatur vgl. z. B. bei Liesegang, „Kolloidchemie 1914—1922", S. 79 ff., Dresden und Leipzig 1922, von wo auch ein Zurückfinden zu älterer Literatur leicht ist.

[2]) Kolloidzeitschr. **32**, 247 (1923).

Ausfällungen leicht zeigen, dass das Wechselspiel der beiden gegeneinander gerichteten Diffusionsströme eine wesentlich weitergehende und kompliziertere Bedeutung für das Zustandekommen rhythmischer Fällungen haben muss, als es bei Notboom und anderen scheint.

Um einfache Verhältnisse zu haben, betrachten wir nach dem Vorgange von Morse und Pierce[1]) ein System, bestehend aus einer grösseren, mit Silbernitratlösung von der höheren Konzentration C beschickten Schale und einem darin eintauchenden schlanken Röhrchen, das mit Gelatinegallerte von der kleinen Kaliumdichromatkonzentration C' gefüllt sei. Die Silbernitratlösung in der genügend grossen Schale werde durch Rühren bewegt, so dass sie am unteren Ende des dünnen Röhrchens während der Versuchsdauer praktisch gleich konzentriert[2]) bleibe. Für die Formeln werde die Entfernung x vom unteren Röhrchenende ($x = 0$) an positiv nach oben gerechnet. c bedeute die veränderliche Konzentration des Silbernitrates, c' die des Dichromates im Röhrchen. K und K' seien die entsprechenden Diffusionskoeffizienten und t die Zeit vom Einsetzen des Röhrchens in die Silbernitratlösung an gerechnet.

Für den einfachen Prozess der Eindiffusion des Silbernitrates in das Röhrchen, zunächst ohne Berücksichtigung der Reaktion mit dem Dichromat, gilt unter Verwendung obiger Bezeichnungen bekanntlich folgende Gleichung:

$$c = \frac{2C}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Kt}}}^{\infty} e^{-\omega^2} d\omega \quad ^{3)}. \tag{1}$$

Setzt man für t einen bestimmten beliebigen Wert ein, so kann man nach Einführung der Zahlenwerte für die verschiedenen Konstanten die Abhängigkeit der Konzentration c von x in folgender Weise bestimmen.

Gleichung (1) lässt sich auch schreiben:

$$c = \frac{2C}{\sqrt{\pi}} \left(\int_0^{\infty} e^{-\omega^2} d\omega + \int_{\frac{x}{2\sqrt{Kt}}}^{0} e^{-\omega^2} d\omega \right) \cdot \tag{2}$$

---

1) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 592 ff. (1903).

2) Das heisst $= C$.

3) Da die Gleichung eigentlich für ein unendlich langes Röhrchen abgeleitet ist, gilt sie bei unseren endlichen Röhrchen genau natürlich nur eine bestimmte Zeit lang, d. h. bis das erste Silbernitrat bis zum oberen Ende des Röhrchens diffundiert ist. Entsprechendes gilt sinngemäss für die untenstehende Gleichung (3).

$\int\limits_0^\infty e^{-\omega^2}d\omega$ hat den Wert $\frac{\sqrt{\pi}}{2}$ und $\int\limits_{\frac{x}{2\sqrt{Kt}}}^{0} e^{-\omega^2}d\omega$ lässt sich bei $t =$ konst. für die verschiedenen x nach einer Tabelle für das Gausssche Fehlerintegral[1]) ebenfalls auswerten. Bestimmt man so für ein nicht zu grosses t eine Reihe von zusammengehörigen c und x und trägt, wie Notboom, die c in Richtung der Ordinate und die x in Richtung der Abszisse in ein Koordinatensystem ein, so resultiert eine nach oben mehr oder weniger stark konkave Kurve von einem Verlauf, wie ihn Kurve I auf Fig. 1 andeutet[2]).

Um für den Prozess der Ausbildung des Dichromatkonzentrationsgefälles im Röhrchen zu einer entsprechenden Gleichung zu gelangen, nehmen wir, zunächst auch ohne Berücksichtigung der Reaktion mit

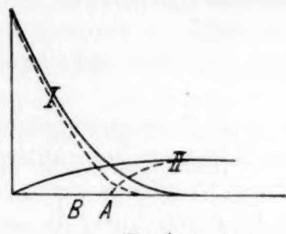


Fig. 1.

dem eindiffundierenden Silbernitrat, unserer Versuchsanordnung praktisch entsprechend an, dass bei $x = 0$ zu allen Zeiten $c' = 0$ ist. Die Ficksche Gleichung

$$\frac{\partial c'}{\partial t} = K' \frac{\partial^2 c'}{\partial x^2}$$

wäre also hier zu integrieren für die Grenzbedingungen:

$$c' = C' \text{ für alle } x \text{ und } t = 0;$$
$$c' = 0 \text{ für } x = 0 \text{ und alle } t.$$

Die Lösung ist bekanntlich:

$$c' = \frac{2C'}{\sqrt{\pi}} \int\limits_0^{\frac{x}{2\sqrt{K't}}} e^{-\omega^2} d\omega. \qquad (3)$$

---

[1]) Vgl. z. B. Jahnke und Emde, Funktionentafeln, S. 32ff., Leipzig 1909.

[2]) Nach Gleichung (1) ist bekanntlich $\frac{x}{\sqrt{t}}$ eine Konstante, wenn man c konstant annimmt, d. h. die von gleichen Konzentrationen c bei der Eindiffusion zurückgelegten Gesamtstrecken x sind in jedem Moment $\sqrt{t}$ proportional.

Die Gleichung unterscheidet sich von der bei **Morse** und **Pierce** für denselben Vorgang verwandten, da diese in ihrer Ableitung, dem richtigen Vorgang nicht entsprechend, stillschweigend auch noch die Ausbildung eines Diffusionsgefälles vom Röhrchen aus in Richtung $-x$ annahmen. Die betreffende Gleichung von **Morse** und **Pierce**[1]) lautet in unserer Schreibweise:

$$c' = \frac{C'}{\sqrt{\pi}} \int_{-\frac{x}{2\sqrt{K't}}}^{\infty} e^{-\omega^2} d\omega. \qquad (4)$$

Hiernach wird für $x = 0$ und alle t: $c' = \frac{C'}{2}$, eine wegen der Rührung und Chromatausfällung im Silbernitratgefäss für uns natürlich vollkommen unannehmbare Bedingung, deren Duldung durch die beiden genannten Autoren wohl nur dadurch zu erklären ist, dass sie die betreffende Gleichung bei ihren definitiven Berechnungen doch herausfallen liessen.

Stellt man nach Gleichung (3) unter Annahme irgendwelcher Werte für C' und K' und eines beliebigen konstanten Wertes für t die Abhängigkeit des c' von x dar, so gelangt man zu einer nach oben konvexen Kurve, wie sie z. B. durch Kurve II auf Fig. 1 für ein gegen Kurve I relativ kleineres C', aber das gleiche t und K dargestellt ist.

Die so erhaltenen Formen von Kurve I und II sind offenbar für den Vorgang des Fällungsprozesses von ausschlaggebender Bedeutung. Nehmen wir zunächst einmal an, im Punkte A sei das Ionengrenzprodukt H des metastabilen Löslichkeitsgebietes[2]) erreicht, so ist es bei B und überhaupt an allen Punkten zwischen A und $x = 0$ sicher schon überschritten, weil Kurve I nach $x = 0$ zu ganz bedeutend stärker ansteigt, als Kurve II abfällt[3]), d. h. A stellt keinen durch die besondere Höhe des erreichten Ionenproduktes vor den vor ihm liegenden ausgezeichneten Punkt dar. Hieraus folgt (vgl. dazu auch S. 45, Anmerkung 1 die Formen der Differentialquotienten von c bzw. c' nach x, in denen C und C' als Faktoren auftreten!), dass, wie bekanntlich stets beobachtet, im Anfangsteil des Röhrchens zunächst eine mehr oder weniger lange zusammenhängende Fällung auftreten muss.

Wenn letztere eine genügende Länge erreicht hat, entstehen nun aber andere Verhältnisse: Das vorderste Ende von Kurve II in Fig. 1

---

1) Loc. cit., S. 596.

2) Vgl. Morse und Pierce, loc. cit.

3) Vgl. hierzu aber S. 50.

ist durch die Ausfällungen dauernd gewissermassen abgeschnitten, der Anfangsteil der Kurve also nach rechts verschoben worden (wenn wir von der minimalen Löslichkeit des Silberdichromates absehen; ihre Berücksichtigung würde lediglich das Endziel der Diffusion von der Konzentration 0 zu einem kleinen positiven Wert verschieben), so dass etwa eine Kurve in Art der zu Nr. II von Fig. 1 gehörenden gestrichelten entstanden ist, d. h. mit relativ steilerem Anfangsteil als II.

Kurve I auf Fig. 1 wird durch die Ausfällungen in allen Teilen von $x = 0$ bis $x = A$ etwas in ihren c-Werten heruntergerückt und durch den Verlust auch nicht soweit gelangt sein, wie ihr ausgezogenes Bild auf Fig. 1 (vgl. hierzu die Versuche weiter unten). Sie wird infolgedessen, wie in der gestrichelten, unter Kurve I (Fig. 1) dargestellten Kurve zu sehen ist, bis auf den rechts von der momentanen Ausfällungsstelle A gelegenen Kurventeil, von dem mitsamt dem bei A gezeichneten Knick weiter unten sogleich die Rede sein soll, steiler ausfallen als dieses. Mit weiter zunehmendem t wird aber auch die gestrichelte Kurve durch das Vorrücken nach rechts für alle c flacher, und zwar für gleiche c auf die Dauer offenbar in stärkerem Masse, als der sich durch die Ausfällungen dauernd anfrischende linke Teil der gestrichelten Kurve II. Hieraus folgt, dass nach einer ersten grossen Ausfällung die Neigungsgrade der die miteinander reagierenden Körper zusammenführenden Spitzenteile der beiden Kurven, wie sie in den Differentialquotienten $-\frac{\delta c}{\delta x}$ für Kurve I und $\frac{\delta c'}{\delta x}$ für Kurve II ihren Ausdruck finden[1], und damit auch ihre gegenseitigen Diffusionsgeschwindigkeiten in mehr vergleichbare Grössenordnungen treten.

Für die weitere und genauere Verfolgung des Prozesses nehmen wir zunächst einmal an, was aber in Wirklichkeit niemals vorkommen wird (vgl. unten), dass im Endpunkte der ersten grossen Fällung, der in Fig. 2 mit D bezeichnet ist, die Zudiffusion des Silbernitrates von links einen Moment stochiometrisch gleich der Zudiffusion des Kaliumdichromates von rechts sei[2]).

Es werden dann, da Bodenkörper zugegen ist, alle zudiffundierenden Silber- und Cr_2O_7-Ionen ausfallen müssen (immer abgesehen von der

[1]) Die Werte sind dafür bei ungestörter Diffusion, wie durch Differenzieren von Gleichung (1) und (3) folgt:

$$\frac{C}{\sqrt{\pi K t}}\, e^{-\frac{x^2}{4Kt}} \quad \text{und} \quad \frac{C'}{\sqrt{\pi K' t}}\, e^{-\frac{x^2}{4K't}}.$$

[2]) Hierzu sind, wenn $K = K'$, die Winkel, welche die Kurven bei D mit der x-Achse bilden, so anzunehmen, dass die Tangenswerte entgegengesetzt gleich sind.

Löslichkeit des Silberdichromates). Hierdurch werden aber sofort beide Diffusionsgefälle sich ganz charakteristisch ändern. Kurve I wird sich mehr der Form eines geradlinigen stationären Diffusionsgefälles CD nähern; sie wird sich strecken, wodurch die Diffusionsgeschwindigkeit des Silbernitrates von links nach rechts im Punkte D erhöht werden muss $\left(-\frac{\partial c}{\partial x}\right.$ erhält bei D einen höheren Wert$\left.\right)$. Kurve II dagegen wird ihren geneigten Bereich mehr nach rechts ausdehnen, wie in der gestrichelten, unter Kurve II auf Fig. 2 dargestellten Kurve angedeutet ist. Hierbei wird sie im ganzen flacher und die Zudiffusion von

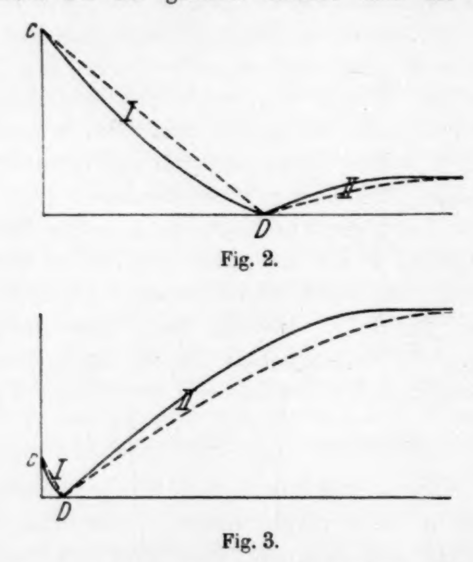


Fig. 2.

Fig. 3.

Chromat zum Punkte D geringer. Die Diffusionsintensität des eindiffundierenden Stoffes gewinnt also im Punkte D sofort die Oberhand über die des Chromates.

Das soeben Besprochene gilt offenbar auch für alle möglichen anderen Punkte der x-Achse. An allen Punkten, die vom Silbernitratstrom erreicht werden, muss sich ein Überwiegen der Diffusion von links nach rechts über die von rechts nach links herausbilden. Und da letzteres, wie aus obigem klar hervorgeht, nur durch Art und Form der betreffenden Kurven verursacht ist, so muss es sich auch herausbilden, wenn etwa zu Anfang die Diffusion von rechts nach links im Punkte $x = 0$ stärker war, als die von links nach rechts, nämlich wenn $C < C'$. Wie aus der (fiktiven) Fig. 3 für ein endliches x ersichtlich, gelten hier genau analoge Verhältnisse.

Die gewählten Anfangskonzentrationen sind also auf die besprochene Entwicklungsrichtung der Diffusionen ohne Einfluss. Voraussetzung ist hierbei nur, dass entsprechend unserer obigen Annahme die Konzentration C bei $x = 0$ während der Versuchsdauer praktisch konstant bleibt. Aber auch dies ist nur bis zu gewissem Grade erforderlich.

In der Tat werden wir in weiter unten zu beschreibenden Versuchen sehen, dass man in vielen Fällen sehr schöne rhythmische Niederschläge in verhältnismässig kurzer Zeit auch erhalten kann, wenn man eine wesentlich niedrigere Konzentration des einen Stoffes in eine Gallerte eindiffundieren lässt, die mit einer wesentlich höheren Konzentration des anderen Stoffes beschickt ist.

Hat nun bei unserem obigen Beispiel (Fig. 2) die Diffusion des Silbernitrates von links zum Punkte D über die des Dichromates von rechts zum Punkte D die Oberhand gewonnen, was wohl beim eigentlichen Prozess zu Anfang in der Ausfallzone stets der Fall ist[1]), so können wir uns den Silbernitratstrom bei D in zwei Teile zerlegt denken, nämlich einen, der in jedem Moment stöchiometrisch der von der anderen Seite ankommenden Dichromatmenge entspricht und mit ihr zusammen das bei D ausfallende Silberdichromat bildet, und einen anderen, der über D hinaus nach rechts gelangt in bodenkörperfreie Gebiete, in denen die Ausbildung einer metastabilen Lösung im Sinne Wilhelm Ostwalds möglich ist. Der erste Anteil muss mit der Zeit entsprechend der sich allmählich vermindernden Zudiffusion von Alkalichromat zum Punkte D (siehe oben) abnehmen. Diese Abnahme kommt dem zweiten Anteil zugute, der ausserdem noch auf Grund der Gesamtentwicklung von Kurve I zunächst mit der Zeit zunehmen muss. (Vgl. hierzu auf Fig. 7 die Entwicklung der rechts liegenden Kurventeile für gleiche x!) Entgegen wirkt letzterem aber ein Diffusionsgefälle von Silberdichromat, das sich aus der rechts von D gebildeten übersättigten Lösung zum Bodenkörper bei D hin (mit undissoziiertem Chromat auch nach rechts hin) entwickeln muss.

Diese zuletzt besprochenen Verhältnisse seien für ein bestimmtes t illustriert durch Fig. 4.

Kurve I muss nach obigem offenbar bei D eine Art Knick, d. h., da die Ausfällung sicher in einem Gebiet von endlicher Breite vor sich geht, eine verstärkte Zunahme der Abflachung aufweisen, kann aber natürlich im Zustande des Vorrückens nach rechts über D hinaus

---

[1]) Vgl. unten.

bei D für $\frac{\partial c}{\partial x}$ keinen Nullwert oder gar positive Werte besitzen. Der „Knick" in Kurve I muss natürlich auch während der ganzen Entstehung der kontinuierlichen Fällung vor D jeweils an der Stelle des Silberchromatausfalles bestanden haben, ist also im Verlauf des Prozesses mit der Kurve nach rechts zu vorgerückt.

Ob jetzt an D sich unter weiterer Verschiebung des Knickes nach rechts eine weitere kontinuierliche Fällung oder aber unter Erhaltung des sich dann allmählich mit der Zeit verkleinernden Knickes bei D zunächst ein fällungsfreier Zwischenraum und dann ein „Ring"[1]) anschliessen werden, hängt, wie folgt, von der mittlerweile erreichten „Flachheit" des rechts vom Knick liegenden Teiles von Kurve I ab:

Nehmen wir an, im Punkte E von Fig. 4 sei das metastabile Grenzprodukt H erreicht, so wird es offenbar vom Verlauf der beiden

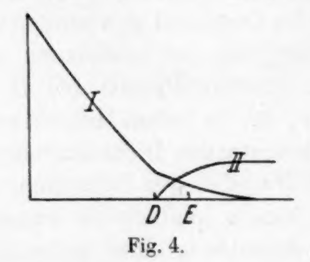


Fig. 4.

Diffusionskurven vor E abhängen, ob das metastabile Produkt zwischen E und D dann auch schon erreicht oder gar überschritten ist. Nach dem Kurvenverlauf von Fig. 4 ist es offenbar zwischen E und D noch nirgendwo erreicht, da Kurve II von E nach D zu wesentlich stärker abfällt, als Kurve I ansteigt[2]). In geringer Entfernung rechts von E ist H auch noch nicht erreicht, da von E aus nach rechts zu bald Kurve I stärker abfällt, als Kurve II ansteigt. Punkt E von Fig. 4 stellt also nun wirklich einen singulären Punkt, bzw. seine nächste Umgebung ein singuläres Gebiet bezüglich der besonderen Höhe des erreichten Ionenproduktes dar, und es steht der Annahme nichts mehr im Wege, dass nach Erreichung des metastabilen Grenzproduktes H bei E dort singulär eine Ausfällung beginnt, die von den Nachbargebieten vor und hinter E aus durch Zudiffusion von Silberdichromat zum Bodenkörper verstärkt und verbreitert werden muss.

[1]) Das heisst in unserem Röhrchen: Eine mehr oder weniger abgegrenzte scheibenförmige Fällung.

[2]) Vgl. aber hierzu S. 50.

Diese Ausbildung eines Punktes mit besonders grossem Ionenprodukt bei E ist, wie man sieht, auf die notwendigerweise mit der Zeit zunehmende Abflachung des rechts vom jeweiligen „Knick" liegenden Stückes von Kurve I und die Erhaltung einer gewissen relativen Steilheit des jeweiligen Anfangsstückes von Kurve II durch die dauernde Ausfällung von deren Vorderteilen zurückzuführen. Wäre das rechts vom „Knick" liegende Stück von Kurve I wesentlich steiler, wie bei früheren t-Werten erforderlich (siehe oben), so würde offenbar das metastabile Grenzprodukt direkt neben D zu einem früheren Zeitpunkt erreicht worden sein, als bei E, da dann Kurve I von E nach D zu stärker anstiege, als Kurve II auf demselben Stück abfiele[1]. Es würde dann also die Fällung sich noch kontinuierlich direkt an D anschliessen.

Die Ausbildung der also zum Entstehen rhythmischer Fällungen notwendigen starken Abflachung von Kurve I rechts vom „Knick" wird offenbar, abgesehen davon, dass der Entwicklungsgang der Kurve, vor allem mit gleichzeitiger Fällung an fortschreitenden Punkten (Knick), sie für jedes c mit sich bringt, auch noch wesentlich durch das Zurückdiffundieren des Silberdichromates aus der übersättigten Lösung rechts von D zum Bodenkörper (siehe oben) begünstigt werden. Die links liegende Spitze dieses letzteren Diffusionsgefälles allein müsste nämlich eine ähnliche Form haben, wie die Spitze der Kurven II, so dass hierdurch die Abflachung des rechts vom Knick gelegenen Teiles von Kurve I sicher stark befördert wird.

Die zum Entstehen rhythmischer Fällungen notwendige Erhaltung einer gewissen Steilheit des jeweiligen Anfangsteiles von Kurve II ergibt sich, wie bereits erwähnt, aus den dauernden Ausfällungen ohne weiteres.

Das zur Bildung rhythmischer Fällungen nach obigem erforderliche Verhältnis relativer Flachheit des reagierenden Teiles der Eindiffusionskurve zu relativer Steilheit des Anfanges der Gegendiffusionskurve muss offenbar besonders schnell erreicht werden können, wenn man eine merklich niedrigere Konzentration des einen Stoffes in eine höhere des anderen hineindiffundieren lässt. Bei den weiter unten zu besprechenden Versuchen werden wir sehen, dass man bei dieser Versuchsanordnung in der Tat ohne Ausbildung einer längeren Anfangsfällung im Röhrchen besonders schnell „Ringe" erhalten kann.

Umgekehrt muss offenbar nach obigem die kontinuierliche Anfangsfällung im Röhrchen um so länger werden, je höher die Konzen-

---

[1]) Vgl. hierzu aber S. 50.

tration des eindiffundierenden Stoffes bei gleicher Konzentration des Stoffes im Röhrchen ist. Auch dies lässt sich experimentell leicht zeigen.

Es mag von Wichtigkeit sein, hier noch zu bemerken, dass man aus dem gegenseitigen Verhältnis des An- und Abstiegs von Kurve I und II über bestimmte x-Strecken hin natürlich nur dann ohne weiteres einen Rückschluss auf die Änderungen des Wertes des betreffenden Ionenproduktes auf derselben x-Strecke ziehen kann, wenn man annimmt, dass in das Ionenprodukt beide Stoffe jeweils mit einander ziemlich gleichen Mengen eintreten. Trifft diese Voraussetzung nicht zu, so können je nachdem schon kleinere oder erst grössere Divergenzen der Verlaufssteilheit beider Kurven denselben Effekt bzgl. der Grössenverschiebung des Ionenproduktes längs der x-Achse erzielen, was bei quantitativen Berechnungen natürlich genauestens zu berücksichtigen wäre. Da unsere obigen Überlegungen nur auf unter allen

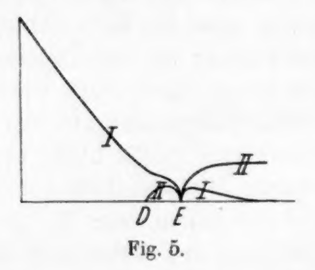


Fig. 5.

Umständen sich herausbilden müssenden Entwicklungsrichtungen basieren, also nur das Prinzip behandeln, werden sie aber dadurch nicht beeinträchtigt.

Wir betrachten nun weiter den nach Erreichung des metastabilen Grenzproduktes in E stattfindenden Ausfällungsprozess und seine Begleiterscheinungen: Durch die bei E erfolgende Ausfällung und die sofort beginnende Zudiffusion von Silberdichromat bzw. Silber- und Dichromationen aus den übersättigten Lösungen beiderseits von E zum frisch entstandenen Bodenkörper hin, werden offenbar die bei E liegenden Anteile von Kurve I und II vorübergehend einen die Spitze zum Punkte E der x-Achse richtenden Knick, oder vielmehr, da auch die Einleitung der Ausfällung in endlicher Breite und einer bestimmten Zeit erfolgen wird, eine scharfe Ausbuchtung erhalten, d. h. zu einer Gestalt deformiert werden, die von E aus nach rechts und links hin dem Anfangsteil von Kurve II ähnelt. Dies sei durch die Kurven I und II in Fig. 5 angedeutet.

In E diffundieren also jetzt eine bestimmte Zeit lang sowohl Silber-, als auch Dichromationen jede von beiden Seiten her zu. Dabei wird das Stück DE von Kurve II durch Abdiffusion der Chromationen zu den Bodenkörpern bei D und E, wo es als Silberdichromat ausfällt, verschwinden müssen, vollständig aber natürlich erst dann, wenn kein Kaliumdichromat mehr von rechts aus über E hinaus nach links gelangen kann, d. h. wenn die Zufuhr von Silbernitrat im Punkte E die von Alkalidichromat überwiegt. Dieser Zustand muss sich offenbar nach obigem bald herausbilden. Dadurch verschwindet aber auch der bisher bei D gelegene Knick von Kurve I, weil von jetzt ab neues Chromat nur mehr zum Bodenkörper bei E und nicht mehr bei D gelangt.

Danach kann man sich aber den weiteren Silbernitratstrom bei E in zwei Teile zerlegt denken, einen, der wieder in jedem Moment

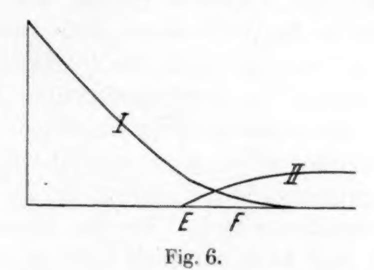


Fig. 6.

stöchiometrisch dem bei E ankommenden Dichromat entspricht und mit ihm zusammen ausfallendes Silberdichromat bildet, und einen anderen, der über E hinaus nach rechts in bodenkörperfreie Gebiete gelangt. Die so entstandenen Kurven mögen in Fig. 6 angedeutet sein.

Jetzt muss Kurve I also bei E bis einige Zeit nach der Bildung des nächsten „Ringes“ einen sich mit der Zeit verringernden „Knick“ zeigen (siehe oben). Nirgendwo darf aber, wenn das Silbernitrat wieder von links über E hinaus diffundiert, $\frac{\partial c}{\partial x}$ für Kurve I noch einen positiven Wert besitzen.

Der rhythmische Ausfällungsprozess muss sich weiterhin offenbar ganz dem obigen entsprechend nach rechts zu in Abständen wiederholen, also zunächst an einem neuen Punkte F und so fort.

Mit den soeben entwickelten Anschauungen steht unter anderem in bestem Übereinklang, dass beim Eindiffundierenlassen von Silbernitrat in Dichromatgelatine stets deutlich mit blossem Auge zu er-

kennen ist, dass das Gebiet zwischen einem eben sich zu bilden beginnenden „Ring" und seinem Vorgänger (Zone *DE* von Fig. 5) noch viel Kaliumdichromat enthält, das erst mit weiterer Ausbildung des neuen Ringes verschwindet. Reichen die „Ringe", wie man es nach Erstarrenlassen der Gelatine durch stärkere Aussenkühlung manchmal beobachten kann, nicht bis an die Innenwand des Röhrchens[1]), so sieht man dagegen stets Kaliumdichromat in den 2 bis 3 letzten Zwischenräumen, in die es ja dann von der Seite her durch bodenkörperfreie Gebiete gelangen kann. Es wachsen dann gleichzeitig noch 3 bis 4 „Ringe".

Die Grösse der Ringabstände wird in erster Linie abhängen von der Breite des betreffenden metastabilen Gebietes[2]), aber auch ganz wesentlich von den gerade vorliegenden Konzentrationskurvenverläufen. Hierzu wäre noch folgendes zu erörtern:

Bei der Mehrzahl der Versuche pflegen bekanntlich die Ringabstände mit Fortschritt des Phänomens sich zu vergrössern. Dies deutet offenbar hin auf eine im Laufe des Prozesses eintretende Verschiebung des Verhältnisses der Geschwindigkeiten derjenigen c und c', die jeweils zusammen das die Ringbildung einleitende metastabile Grenzprodukt bilden, in Richtung einer geringeren Überlegenheit des c, verknüpft mit einer entsprechenden Veränderung der Lageverschiebung der in Betracht kommenden c und c' bei den Ringbildungen.

Letztere Aussage darf aber natürlich nicht so verstanden werden, als ob zur Bildung des metastabilen Grenzproduktes H in einem Ausfällungsgebiet jedesmal dieselbe bestimmte Konzentration c des eindiffundierenden die nach dem Wert des Grenzionenproduktes ihr entsprechende Konzentration c' des anderen Stoffes erreichen müsste. (Wir setzen hier der Einfachheit halber wie oben die Ionenkonzentrationen denen der betreffenden Elektrolyte gleich.) Dies ergibt sich aus folgender Überlegung: Jede „Ring"bildungsstelle ist nach obigem eine Stelle im Diffusionsröhrchen, an der nach Ausfällung des vorhergehenden „Ringes" zuerst wieder der Wert des Grenzproduktes H erreicht wird. Welches c und damit c' von Fall zu Fall in dieses Grenzprodukt eintritt, wird von folgenden Umständen abhängen: Alle c-Werte des eindiffundierenden Stoffes bewegen sich mit verschiedener veränder-

[1]) Vielleicht ist hier die Gelatinegallerte in den äusseren, zuerst abgekühlten Schichten dichter und die Diffusion dadurch dort verlangsamt, sodass das metastabile Grenzprodukt in zentraleren Gebieten eher erreicht wird usw.

[2]) Worauf auch die verwandte Gallerte nicht ohne Einfluss ist, und zwar wohl meist in verbreiterndem Sinne.

licher Geschwindigkeit in das Röhrchen hinein. Dasselbe gilt für das Abwandern der c'-Werte im Röhrchen (in den Figuren dito nach rechts). (Bei ungestörter Diffusion erhält man, da zu jedem c und c' je eine Gleichung

$$\frac{x}{\sqrt{t}} = k$$

existiert, worin k eine für jedes c und c' verschiedene Konstante bedeutet, für die Abhängigkeit der Geschwindigkeiten der einzelnen c und c' von t durch Differentiation die Formel

$$\left.\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{k}{2} \frac{1}{\sqrt{t}}\right).$$

Zu jedem c-Wert gehört aber der Grösse des metastabilen Grenzproduktes nach ein ganz bestimmtes c'. Offenbar muss nun dasjenige c, welches vor den anderen mit seinem c' das metastabile Grenzpro-

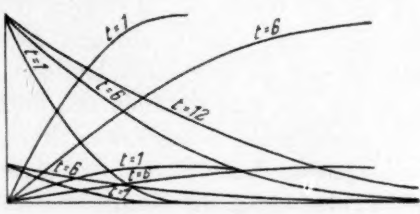


Fig. 7.

dukt bilden und damit eine neue Fällung einleiten soll, folgenden Bedingungen genügen:

Erstens muss seine Geschwindigkeit die des dazu gehörigen c' besonders stark übertreffen und zweitens darf der Weg, den es zur Erreichung seines c' zurücklegen muss, nicht zu gross sein. Es ist einleuchtend, dass im Laufe des Versuches, während dessen die Geschwindigkeiten der einzelnen c und c', sowie die Kurvenformen sich in verschiedener Weise ändern, auch die Werte der c und c', die jedesmal wieder das erste metastabile Grenzprodukt bilden, sich ändern werden. Doch ist die Diskussion dieser Frage an Hand von Figuren so umständlich, dass sie zweckmässig bis zu einer genaueren mathematischen Erfassung des Prozesses verschoben wird. Nur die relativen Geschwindigkeiten der verschiedenen c und c' von einfachen Diffusionskurven seien hier an Hand von Fig. 7 etwas erläutert.

Auf Fig. 7 sind durch ungestörte Diffusion entstandene Bilder von Konzentrationsgefällen, die von verschiedenen Anfangskonzentrationen

ausgehen, bei den nacheinander liegenden Zeiten $t = 1$, $t = 6$ usw. dargestellt. Man kann daraus leicht erkennen, dass im Falle des eindiffundierenden Stoffes eine bestimmte Konzentration c sich um so schneller nach rechts verschiebt, je kleiner sie ist und je grösser die Anfangskonzentration C des betreffenden Stoffes. Umgekehrt wandert im Falle des ausdiffundierenden Stoffes eine bestimmte Konzentration c' um so schneller nach rechts ab, je höher sie ist und je kleiner die Anfangskonzentration C' des betreffenden Stoffes. Mit zunehmendem t werden alle Kurven flacher[1]), wobei sich die Geschwindigkeiten der einzelnen c umgekehrt proportional zu $\sqrt{t}$ verhalten (siehe oben).

In Übereinstimmung mit der oben geäusserten Ansicht über den Grund der meist beobachteten zunehmenden Verbreiterung der Ringabstände mit zunehmendem x stehen offenbar folgende Tatsachen: Die Ringabstände von Silberdichromat- und anderen Systemen vergrössern sich um so stärker mit zunehmendem x, bzw. zeigen für gleiches x um so höhere Werte, je niedrigere Silbernitrat- bzw. Dichromatkonzentrationen usw. man in ein und dieselbe Konzentration des anderen Stoffes in der Gallerte eindiffundieren lässt. Ebenso erhält man Vergrösserung der Ringabstände und ihrer Zunahme, wenn man beim Eindiffundierenlassen beschränkter Mengen unter einwandfreien Versuchsbedingungen (vgl. S. 58) von grösseren zu kleineren Mengen übergeht. Erniedrigung der Konzentration des Stoffes in der Gallerte bei Erhaltung der Konzentration des eindiffundierenden Stoffes bewirkt umgekehrt eine Verringerung der Ringabstandszunahme. Dementsprechend erhält man besonders stark zunehmende Ringabstände beim Eindiffundierenlassen niedrigerer Konzentrationen des einen Stoffes in höhere des anderen (vgl. die Versuche unten!).

Die Breite der Ringe selbst wird abhängen von der Schärfe der betreffenden metastabilen Grenze (vgl. unten!), den herrschenden Konzentrationskurvenverläufen und vor allem der Zeit, die den Ringen zum Wachstum zur Verfügung steht. Beginnen doch die Ringe der meisten Systeme in verhältnismässig dünner Schicht ziemlich plötzlich, um dann langsam sich auszuwachsen.

Sind die Diffusionskoeffizienten beider Salze merklich verschieden voneinander, so verschieben sich die oben besprochenen Verhältnisse entsprechend, indem ein Diffusionsgefälle sich um so schneller entwickelt, je höher der betreffende Diffusionskoeffizient ist. Dabei wären für gleiche x und t und erhöhten Diffusionskoeffizienten beim ein-

[1]) D. h. für gleiche c.

diffundierenden Stoff die c-Werte relativ erhöht, beim ursprünglich allein in der Gallerte vorhandenen Stoff dagegen erniedrigt, wie aus Formel (1) und (3) ohne weiteres abzulesen ist.

Für genauere Berechnungen wäre natürlich auch die Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten der betreffenden Elektrolyte mit der Konzentration zu berücksichtigen, welche z. B. beim Silbernitrat sehr ausgesprochen ist, weiter auch die Beeinflussung der Diffusionsvorgänge durch das bei der Fällung als Nebenprodukt entstehende leichtlösliche Salz, schliesslich auch der Einfluss der endlichen Länge des Röhrchens auf die Diffusion (nur für grössere t wichtig).

Es braucht nach allem obigen wohl kaum noch besonders hervorgehoben zu werden, dass sowohl die anstandslose Verwendung von Gleichung (1) und (4) für den Gesamtprozess, als auch die[1]) Vernachlässigung der Diffusionsgleichung des ursprünglich allein in der Gelatine gelösten Stoffes und damit die Annahme eines konstanten c' (und so einer konstanten Zusammensetzung des metastabilen Grenzproduktes) an jeder Ringbildungsstelle zu Beginn der Ausfällung, wie sie von Morse und Pierce[2]) bei ihren definitiven Rechnungen vorgenommen wurde, nicht gerechtfertigt erscheinen. Diese Fehler sind die Folge ihrer praktischen Nichtberücksichtigung des Einflusses der Niederschlagsbildungen auf die Diffusionsverläufe. Die von ihnen auf Grund der Schnelligkeit der Ringbildung in Richtung x $\left(\text{Grösse von } \frac{x}{\sqrt{t}}\right)$ bei verschiedenen Anfangskonzentrationen des eindiffundierenden Silbernitrates vorgenommene Bestimmung des Diffusionskoeffizienten des Silbernitrats, wobei sie einen auffallend hohen Wert fanden, entbehrt deshalb der sicheren Grundlage.

Soviel zunächst an Überlegungen über die Diffusionsverhältnisse bei der Ausbildung rhythmischer Fällungen. Die Diffusionsverhältnisse des bei den Fällungen als Nebenprodukt entstehenden löslichen Salzes zu berücksichtigen, erscheint vorläufig, so lange es sich nur um einen qualitativen Überblick handelt, überflüssig[3]).

Eine glatte mathematische Erfassung des in seinem Mechanismus auf den oben entwickelten Grundlagen unter Annahme des Auf-

---

[1]) N. B. auf Grund hiervon vorgenommene.

[2]) Loc. cit. S. 602.

[3]) Bekanntlich muss seine Gegenwart die Löslichkeit des Silberdichromates etwas erhöhen, aber auch die Diffusionsgeschwindigkeiten müssen durch seine mit den reagierenden Salzen gemeinsamen Ionen beeinflusst werden; auch eine Beeinflussung der Diffusionskoeffizienten durch seine Anwesenheit ist zu erwarten.

tretens einer metastabilen Grenze wohl zu verstehenden Prozesses wird nicht leicht sein, da es sich darum handelt, zwei partielle Differentialgleichungen unter schwierigen Bedingungen (Veränderlichkeit der Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration usw., vor allem aber Unstetigkeiten!) miteinander zu verknüpfen. Wenn eben möglich, soll dies jedoch, zusammen mit demnächst zu veröffentlichendem quantitativem experimentellem Material wenigstens näherungsweise versucht werden. Bei dieser Gelegenheit soll dann auch der Einfluss der von anderen Forschern[1]) hervorgehobenen Momente, wie Adsorption, Elektrolytkoagulation, Beeinflussung der Löslichkeit des ausfallenden Salzes durch andere Salze und Säuren usw. diskutiert werden. Letztere Faktoren werden den Grundprozess grösstenteils beeinflussen, sind aber nach obigem offenbar nicht das Wesentliche. Als eine Stütze für diese Anschauung erscheint mir z. B. auch die Tatsache, dass man rhythmische Fällungen sich ganz analog in Gassystemen ausbilden lassen kann[2]), wo eine Reihe solcher Beeinflussungsmöglichkeiten wegfallen.

Die Gallerte hat offenbar bei all diesen Vorgängen in erster Linie die Bedeutung, dass sie, wie bekannt, eine ruhige Abwicklung der Diffusionserscheinungen gewährleistet und Konvektionsströme verhindert[3]). In Ergänzung hierzu können wir weiter unten zeigen, dass man auch in verhältnismässig weiten Röhrchen ohne Anwesenheit von Gallerte unter besonderen Vorsichtsmassregeln noch deutliche rhythmische Fällungen erzielen kann.

Gänzlich verfehlt erscheint mir die in neuerer Zeit veröffentlichte Theorie von Bradford[4]), der auf den Begriff der metastabilen Grenze verzichten zu können glaubt, indem er annimmt, dass an der Stelle der Ringbildung durch Adsorption von Silberdichromat aus der Lösung an den Bodenkörper die Löslichkeit unterschritten würde. Eine konsequente Durchdenkung dieses Vorganges führt zu dem Resultat, dass ein feinkristallinischer, also besser adsorbierender Bodenkörper schlechter löslich sein müsste, als ein grobkristallinischer, während bekanntlich das Umgekehrte der Fall ist. In unseren Löslichkeitszahlen stecken eben die adsorbierten Schichten inplicite darin. Eine vorübergehende

[1]) Literatur vgl. oben. In erster Linie sind hier ausser den oben angeführten noch zu nennen: H. Freundlich, Wo. Ostwald, H. Bechhold, R. E. Liesegang selbst, Lord Rayleigh, J. Hausmann u. a.

[2]) Holmes, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918); Koenig, Journ. Phys. Chem. **24**, 466 (1920). Karrer, Journ. Franklin-Inst. **192**, 535 (1921) und Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 951 (1922).

[3]) Vielfach wird sie wohl auch eine Verbreiterung des metastabilen Gebietes hervorrufen.

[4]) Biochem. Journ. **10**, 169 (1916).

Löslichkeitsunterschreitung während der Bildung von Niederschlägen anzunehmen, liegt sicher ebenfalls keine Veranlassung vor.

Ohne die Annahme einer mehr oder weniger deutlich ausgeprägten metastabilen Grenze im Sinne W. Ostwalds, d. h. eines[1] Ionengrenzproduktes für die Theorie der Liesegangschen Ringe auszukommen, erscheint mir nicht möglich, wenn auch der Begriff des metastabilen Gebietes sicher im Sinne der Auffassungen von Othmer[2], Haber[3], Schaum[4] und Notboom[5] zu modifizieren ist, also nicht mehr die ursprüngliche Bedeutung eines Gebietes besitzt, in dem spontane Kristallisation überhaupt nicht möglich ist, so dass je nach dem betreffenden System in verschieden starkem Masse der Begriff der metastabilen Grenze etwas an Schärfe verliert. In Übereinstimmung hiermit konnte Notboom ja auch zeigen, dass die Zwischenräume zwischen seinen Ringen niemals vollkommen niederschlagsfrei waren, ein Resultat, das wir besonders schön bei der Herstellung von rhythmischen Fällungen aus Thallojodid (vgl. unten), aber auch in einigen anderen Fällen ohne weiteres bestätigen konnten.

Für das Mitwirken eines metastabilen Gebietes bei der Ausbildung rhythmischer Fällungen spricht neben vielem anderen der Befund Notbooms, dass in Gebieten vor den sich ausbildenden Ringen bereits Übersättigung herrschen muss, weil dort ein Kristall des auszufällenden Materiales wuchs. Weiter spricht hierfür der unten beschriebene, ziemlich entsprechende Versuch II 9, weiter die von uns gemachte Beobachtung (vgl. unten), dass rhythmische Fällungen, die durch Eindiffundierenlassen von Kaliumdichromat in Bleiacetatagar erzeugt wurden, sehr viel weniger schön sich ausbildeten, wenn bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen das Agar-Agar vorher mit feinstem Bleichromat durchmischt worden war. Genau analoge Versuche liessen sich mit dem Silberdichromatsystem ausführen (vgl. Versuch I 6).

Gegen die Annahme einer metastabilen Grenze sprechen dagegen nicht die Versuche von Hatschek[6], der zwischen alten Ringen durch einen vollkommen neuen Diffusionsprozess neue Ringe desselben Materials erzeugen konnte, und auch Ringe erhielt, wenn er der Gallerte vorher künstlich Keime zugesetzt hatte (vgl. oben). Denn wenn man

---

[1]) metastabilen.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**, 209 (1915).

[3]) Berichte **55**, 1721 (1922).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 241 (1922).

[5]) Loc. cit.

[6]) Kolloidzeitschr. **14**, 115 (1914).

auch nicht gerade mit Notboom annehmen will, dass Hatscheks Keime durch adsorbierte Gallerte völlig unwirksam gemacht waren[1], so kann man doch sagen, dass Keime nur dann schnell ausfällend wirken können, wenn sie mechanisch mit allen Teilen der übersättigten Lösung in Berührung gebracht werden. In Hatscheks und unseren Versuchen aber handelt es sich nur um den Wettbewerb zweier Arten von Diffusionsströmen, einer, die dem oben besprochenen Verlauf des rhythmischen Fällungsprozesses entspricht und einer anderen, auf Grund deren ständig z. B. Silberdichromat aus seiner übersättigten Lösung zu den zugesetzten Keimen diffundiert. (Zum zuletzt gebildeten „Ring" tut sie das, wie oben auseinandergesetzt, ja ohnedies stets.)

Zum Schluss bringe ich noch die genauere Beschreibung einer Reihe von Versuchen, auf die teilweise oben schon hingewiesen wurde.

Wenn nichts besonderes gesagt, wurden alle Versuche, bei denen eine konzentriertere Lösung zur Eindiffusion benutzt wurde, so gehandhabt, dass diese Lösung von unten her aus einer grossen, ab und zu umgerührten Vorratsschale in das Röhrchen eindiffundierte, welches mit der Gallerte mit der verdünnteren Konzentration des anderen Elektrolyten gefüllt war. War die eindiffundierende Lösung von geringerem spez. Gewicht als die in der Gallerte befindliche, so wurde das Gallertröhrchen horizontal gelagert, so dass die Eindiffusionslösung (genügend grosse Menge) von der Seite eintreten musste. All dieses musste geschehen, um Konvektionsströme durch Heruntersinken von schwererer Lösung möglichst zu vermeiden. Der Eindiffusion von verdünnteren Lösungen in konzentriertere von oben her wurde die seitliche vorgezogen, weil sich im ersteren Falle oft unangenehme Störungen, anscheinend durch Senkung von feinsten Niederschlagsteilchen in der Gallerte, zeigten.

I. Versuche mit dem Silberdichromatsystem.

Als Gallerte wurde hierbei ein 2%iges Gelatinegel benutzt, das aus durch Dialyse gereinigten Gelatineblättern hergestellt war (Gelatina puriss. Merck). Alle Versuchsansätze wurden in einem nur schwach beleuchteten Raume aufgestellt.

1. In ein mit 2%iger Silbernitratgelatine[2]) beschicktes Röhrchen diffundierte von unten her eine 10%ige Kalumdichromatlösung. Gleich-

---

1) Dies ist nach obigen Versuchen ja unwahrscheinlich.

2) D. h. 2%ige Gelatine, beschickt mit 2 g $AgNO_3$ pro 100 ccm Lösung.

zeitig mit diesem Versuch war in die Schale ein Röhrchen eingestellt, welches allein mit Gelatinegallerte der gleichen Konzentration ohne Zusatz von Silbernitrat beschickt war. Nach einigen Tagen war deutlich zu sehen, dass im ersteren Falle das eindiffundierende Chromat nicht bis zur selben Höhe gelangt war, wie im zweiten Falle.

2. In ein Röhrchen mit 2 $^0/_0$ iger Dichromatgelatine[1]) diffundierte von der Seite aus einem grösseren Vorratsgefäss eine 0·2 $^0/_0$ ige Silbernitratlösung. Nach anfänglicher, vor allem im Vorratsgefäss vor sich gehender Fällung entstanden schnell hintereinander vier bis fünf Ringe mit besonders stark zunehmenden Abständen, so dass der ganze Versuch bei Zimmertemperatur (etwa 24°) noch nicht einen Tag dauerte. (Der Versuch funktionierte auch in der für diesen Fall weniger einwandfreien Anordnung, dass die verdünnte Lösung von unten in die konzentrierte eindiffundierte.)

3. Eben dasselbe Resultat, Ringe mit besonders stark zunehmenden Abständen, entstanden in einem ganz analog zusammengesetzten System, nur mit dem Unterschied, dass hier 0·2 $^0/_0$ iges Dichromat in etwa 2 $^0/_0$ ige Silbernitratgelatine eindiffundierte. Auch hier entstand das Ringsystem relativ schnell mit kleiner Anfangsfällung.

4. Zwei Röhrchen mit 0·2 $^0/_0$ iger Dichromatgelatine tauchten von oben, das eine in eine Vorratsschale mit 10 $^0/_0$ iger, das andere in eine Vorratsschale mit 1 $^0/_0$ iger Silbernitratlösung. Die Ringabstände waren im ersteren Falle für gleiche x (siehe oben) kleiner als im zweiten Falle.

5. 20 $^0/_0$ ige Silbernitratlösung diffundierte einerseits in eine 0·1 $^0/_0$ ige, andererseits in eine 0·2 $^0/_0$ ige Dichromatgelatine. Im ersten Falle waren die Ringabstände kleiner und mit zunehmendem x schwächer zunehmend, als im zweiten Falle.

6. 5 $^0/_0$ ige Silbernitratlösung diffundierte von unten her in zwei Röhrchen mit 0·2 $^0/_0$ iger Dichromatgelatine (3 $^0/_0$ Gelatine), von denen die Füllung des einen vorher mit fein verteiltem Silberdichromat beschickt worden war. In diesem Falle bildeten sich die Ringe viel undeutlicher und erst nach einer viel längeren kompakten Fällung aus, als im anderen Falle.

II. Versuche mit dem Bleichromatsystem.

Verwandt wurden hierbei Gallerten, die 1- bzw. 2 $^0/_0$ reines Agar-Agar enthielten. Die Versuchsanordnungen waren den obigen entsprechend.

---

[1]) Ebenso zu verstehen.

1. Aus einer grösseren mit 0·5 %iger Kaliumdichromatlösung gefüllten Vorratsschale diffundierte das Dichromat gleichzeitig in ein Röhrchen mit 0·1 %igem Bleiacetat-Agar und in ein nur mit Agargallerte derselben Konzentration (2 %), aber ohne Zusatz von Bleiacetat, beschicktes Röhrchen. Nach einigen Tagen war deutlich zu sehen, dass das Dichromat im ersten Röhrchen weniger hoch für das Auge sichtbar hinaufgewandert war, als im zweiten.

2. In 3 mit 0·1 %igem Bleiacetat-Agar (1 % Agar) beschickte Röhrchen diffundierte gleichzeitig von unten aus 3 entsprechenden Vorratsschalen 0·5-, 1- und 5 %ige Kaliumdichromatlösung. Die entstehenden rhythmischen Fällungen waren alle komplizierter gebaut, d. h. sie bestanden aus in verschieden grossen Entfernungen voneinander liegenden längeren kompakten Fällungen, in deren Zwischenräume typische „Ringe" eingelagert waren. Doch war deutlich zu sehen, dass die durchschnittlichen Ringabstände in den einzelnen Systemen sich mit zunehmender Konzentration des eindiffundierenden Stoffes verkleinerten.

Die Besonderheiten in der Ausbildung rhythmischer Fällungen beim Bleichromatsystem in Agar mögen wohl mit dem Elektrolytgehalt des natürlichen Agar zusammenhängen. Untersuchungen hierüber sind noch im Gange. Der leichte Zerfall des Bleidichromates in Bleichromat und CrO_3 [1]) konnte deshalb nicht die Ursache sein, weil sich die Erscheinung bei Verwendung von Kaliumchromat statt -dichromat ebenfalls zeigte.

3. Beim Eindiffundierenlassen von 0·5 %iger Bleiacetatlösung in 0·1 %iges Dichromatagar (1 % Agar) entstanden erst nach vieltägigem Stehenlassen Ringe. Hierbei erschien jedesmal die Zone direkt über dem zuletzt entstandenen Ringe nach der Färbung zu urteilen fast dichromatfrei. Das ganze Fällungssystem war relativ zu einem gleichzeitig angesetzten, umgekehrten Versuche weniger in das Röhrchen hinein vorgerückt (Diffusionskoeffizienten!).

4. Beim Eindiffundierenlassen von 0·1 %iger Bleiacetatlösung in 0·5 %iges Dichromatagar [2]) entsteht am betreffenden Ende des Röhrchens in sehr vielen Tagen eine dünne Fällungszone, die bei Lupenbetrachtung sich als aus Ringsystemen zusammengesetzt erweist. Die Hauptfällung befindet sich in der Aussenflüssigkeit. Die Zone direkt neben den Ringen erscheint sehr dichromatarm. (Derselbe Versuch geht auch in

---

[1]) Vgl. O. Mayer. Ber. **36**, 1742 (1903).

[2]) N. b. von der Seite her.

der hier weniger einwandfreien Anordnung des Eindiffundierenlassens von unten.)

5. Beim Eindiffundierenlassen von 0·1%iger Dichromatlösung in 0.5%iges Bleiacetatagar (1% Agar) entsteht eine längere Fällung mit kaum wahrnehmbarer Ringstruktur. Deutliche Ausbildung von Ringen mit kleinen Abständen wurde in diesem Falle beim Eindiffundierenlassen von unten her erreicht.

6. Beim Eindiffundierenlassen einer äquivalenten Bleiacetatlösung in 0·5%iges Dichromatagar (2% Agar) entstanden gut erkennbare Ringe.

7. Beim Eindiffundierenlassen von 0·5%iger Kaliumdichromatlösung in zwei Röhrchen mit 0·1%igem Bleiacetatagar (2% Agar), von denen die Gallerte des einen vorher mit feinst verteiltem Bleichromat homogen beschickt war, die des anderen dagegen nicht, entstanden in letzterem System sehr schön ausgebildete Ringe, in ersterem System nur bei schärfster Betrachtung eben wahrnehmbare, während hier die vorher zugesetzten Keime teilweise deutlich gewachsen waren.

8. Beim Eindiffundierenlassen von äquivalenter Kaliumdichromatlösung in 0·5%iges Bleiacetatagar (2% Agar) entstand zuerst eine kompakte Fällung und erst nach sehr vielen Tagen oberhalb dieser Fällung Ringe.

9. Durch Eindiffundierenlassen von 0·5%iger Dichromatlösung in ein Röhrchen mit 0·1%igem Bleiacetatagar (2% Agar) wurde eine rhythmische Fällung gewonnen. Direkt oberhalb des jüngsten Ringes wurde die Agarsäule durchschnitten. Von dem so gewonnenen ringfreien Teil der Agarsäule wurde das unterste Stück in Länge von etwa 1 cm verascht, mit Soda und Salpeter geschmolzen, mit 20 ccm Wasser extrahiert und die wässerige Lösung nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Bleiacetat versetzt. Es fiel ein ziemlicher Niederschlag von Bleichromat.

III. Versuche mit dem Thallojodidsystem.

Als Gallerte wurden wieder 1- und 2%iges Agar verwendet.

1. Beim Eindiffundierenlassen von 5%iger Thallonitratlösung in 1%iges Kaliumjodidagar (2% Agar) entstanden breite grobkristallinische, deutlich voneinander abgetrennte Ringe, deren Zwischenräume aber nicht niederschlagfrei waren.

2. Beim Eindiffundierenlassen von äquivalenter Thallonitratlösung in 1%iges Kaliumjodidagar (2% Agar) enstand eine zusammenhängende

grobkristallinische Fällung, die aber in der Durchsicht deutlich weniger und mehr dichte Zonen von grösserer Breite aufwies.

3. Beim Eindiffundierenlassen von 0·5 % iger Thallonitratlösung in 2 % iges Kaliumjodidagar (1 % Agar) entstand nur eine schmale Fällung im Anfang des Röhrchens ohne wahrnehmbare Ringstruktur. Die Hauptfällung bildete sich in der Aussenflüssigkeit.

IV. Versuche mit dem Kupferferrozyanidsystem.

Als Gallerte gelangte zur Verwendung 2 % iges Agar-Agar.

1. Beim Eindiffundierenlassen von 0·5 % iger Kupfersulfatlösung in 2 % iges Ferrozyankaliumagar entstand eine schmale anfängliche Fällung mit nicht einwandfrei nachweisbarer Ringstruktur.

V. Versuche im U-Rohr.

Ausser diesen Versuchen wurden noch folgende in gänzlich abweichender Versuchsanordnung ausgeführt:

Ein kleines U-Rohr wurde mit reiner Agargallerte beschickt und die miteinander in Reaktion zu bringenden Elektrolytlösungen in gleichen Mengen und gleichen oder verschiedenen Konzentrationen zu beiden Seiten auf die Gallerte gegeben. Von diesen Versuchen seien folgende beschrieben:

1. Auf die eine Seite der im U-Rohr befindlichen 2 % igen Agargallerte wurden 5 ccm $^1/_{10}$ norm. Kupfersulfatlösung, auf die andere Seite ebensoviel $^1/_{10}$ norm. Kaliumferrozyanidlösung gegeben. Entsprechend der wesentlich höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Ferrozyankaliums[1]) entstand die erste Fällung an einer dem Kupfersulfat benachbarteren Stelle. Von da aus bildeten sich dann in Richtung auf die Ferrozyankaliumschicht zu dicht hintereinander liegende deutliche Ringe.

Letztere Erscheinung ist auf Grund von unseren obigen ganz analogen Überlegungen leicht zu verstehen, wenn man sich vor Augen hält, dass das Kupfersulfat infolge der langsameren Ausbildung seines Diffusionsgefälles hier an der Stelle der ersten Ausfällung noch über mehr Reserven verfügt, als das Ferrozyankalium und so über den Diffusionsstrom des letzteren die Oberhand gewinnt.

2. Auf die beiden Seiten einer im U-Rohr befindlichen 1 % igen Agargallerte wurde einerseits 4 ccm 1 % ige Kaliumjodidlösung, an-

[1]) Die Ionenbeweglichkeit des $[Fe(CN)_6]''''$ lässt sich nach Messungen von Walden (Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 540 (1887) auf etwa 88 bei 25° schätzen.

dererseits 4 ccm 5 % ige Thallonitratlösung gegeben. Es bildete sich die erste Fällung nahe bei der Mitte[1]) aus und wuchs zu ziemlicher Breite an. Von da ab bildeten sich dann in Richtung auf das Kaliumjodid zu mehrere in ihrer Breite noch zunehmende Ringe. Auch hier waren die Zwischenräume nicht ganz niederschlagfrei.

3. Auf die beiden Enden einer in einem kleinen U-Rohr befindlichen 2 % igen reinen Agarsäule wurde einerseits 4 ccm $^1/_{10}$ norm. Bleiacetatlösung, andererseits eine gleiche Menge $^1/_{10}$ norm. Dichromatlösung geschichtet. Die erste Fällung trat wegen der höheren Diffusionsgeschwindigkeit des Dichromates an einer dem Bleiacetat benachbarteren Stelle auf. Von da aus entwickelte sich analog zu Versuch 1 eine rhythmische Fällung mit kleinen Ringabständen in Richtung zum Dichromat.

4. Nach dem Überschichten beider Enden einer in einem kleinen U-Rohr befindlichen 2 %igen Agargallerte einerseits mit 4 ccm $^1/_{10}$ norm. Thallonitratlösung, andererseits mit 4 ccm $^1/_{10}$ norm. Kaliumjodidlösung entsteht nur ziemlich genau in der Mitte der Agarsäule eine einzige nicht sehr breite Fällung von Thallojodid, an welche sich nach keiner Seite Ringe anschliessen. Dies ist zu erwarten, da die Diffusionskoeffizienten von Thallonitrat und Kaliumjodid, wie sich mit der Nernstschen Formel[2]) errechnen lässt, ziemlich gleich sind[3]). Es muss dann nämlich bei unserem Versuche das höchste Ionenprodukt stets in der Mitte der Agarsäule herrschen.

VI. Versuche ohne Gallerte.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass es uns gelang, rhythmische Fällungen in wässeriger Lösung ohne Anwesenheit von Gallerte in Glasröhren von Kapillarrohrweite an bis zu einem Innendurchmesser von 2 mm zu erzeugen, indem wir das mit 0·1 % iger Bleiacetatlösung gefüllte Röhrchen genau horizontal, gegen Erschütterungen und schnelle Temperaturschwankungen geschützt einspannten und 0·5 % ige Kaliumdichromatlösung aus einem angekitteten Vorratsgefäss von einer Seite her eindiffundieren liessen. Der auf der unteren Innenfläche des Röhrchens sich absetzende Niederschlag war dann nach oben hin sägenartig gezackt.

---

[1]) D. h. etwas nach der *KJ*-Seite zu verlagert.

[2]) aus den Ionenbeweglichkeiten.

[3]) *KJ* diffundiert etwas schneller.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, dass man an Hand der den betreffenden Bedingungen entsprechenden Fickschen Diffusionsgleichungen unter Berücksichtigung der Beeinflussung der Diffusionsgefälle durch die Ausfällungen und unter Zuhilfenahme des Begriffes der metastabilen Grenze nicht allein das blosse Zustandekommen Liesegangscher rhythmischer Fällungen gut verstehen, sondern auch Einzelheiten ihrer Bildungsbedingungen und -formen voraussehen kann.

2. Die Überlegungen wurden durch einige Versuche illustriert.

Münster i. W., den 14. Juli 1923.

Über Verdampfungswärme und einige Gleichungen, welche die Eigenschaften der unassoziierten Flüssigkeiten bestimmen.

Von

Wl. Kistiakowsky.

(Eingegangen am 28. 7. 23.)

Heutzutage sind zur Unterscheidung der assoziierten Flüssigkeiten von den unassoziierten einige Methoden gewissermassen festgestellt[1]). Bei der Anwendung dieser Methoden hat es sich erwiesen, dass die meisten organischen Flüssigkeiten und einige anorganische (z. B. PCl_3, $SnCl_4$ u. a.) zu den sogenannten unassoziierten (wahrscheinlich doch schwachassoziierten Flüssigkeiten) gehören, d. h. es ist höchstwahrscheinlich, dass die Flüssigkeitsphase derselben durchschnittlich das gleiche Molekulargewicht aufweist, wie ihre Gasphase. In Anbetracht der bedeutenden Anzahl solcher Flüssigkeiten ist es von Nutzen, die Gesetzmässigkeiten für dergleichen einfachere Fälle, d. h. für die Eigenschaften unassoziierter Flüssigkeiten festzustellen, da man auf diese Weise die Eigenschaften einer grossen Gruppe erfahren würde und dadurch die Möglichkeit erzielt würde, auf Grund dieser einfacheren Fälle allgemeine Gesetzmässigkeiten aufzustellen.

---

[1]) Literatur vgl. Wl. Kistiakowsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. (Abteilung Chemie) **34**, 70 (1902); Nachr. d. St. Petersburger Polytechn. Inst. **1**, 425 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 513 (1906); Nachr. d. St. Petersburger Polytechn. Inst. **20**, 15 (1913); Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **45**, 782 (1913); **53**, 247, 256 (1921); Gleichungen und Koeffizienten, welche die Eigenschaften der Flüssigkeiten bestimmen, herausgegeben Petigorsk (Nord-Kaukasus) 1922.

In vorliegender Abhandlung betrachten wir die Verdampfungswärme von Flüssigkeiten nur unter dem normalen Druck (1 Atm.).

Wenn wir durch Q die molekulare Verdampfungswärme am Siedepunkt (1 Atm.), durch V das Volumen der Gasphase bei derselben Temperatur in Kubikzentimeter bezeichnen, so ergibt sich eine sehr einfache Formel für die Verdampfungswärme unassoziierter Flüssigkeiten[1]):

$$Q = V \log \text{nat}\, V, \tag{1}$$

d. h. in Worten: bei unassoziierten Flüssigkeiten, deren Dämpfe bei T_s (Siedetemperatur) das normale Molargewicht beibehalten, ist die molare Verdampfungswärme unter dem Druck 1 Atm. gleich dem Produkt aus dem Molarvolumen des Dampfes (mal 1 Atm.) und dem natürlichen Logarithmus der Zahlengrösse desselben Volumens, ausgedrückt in Kubikzentimeter.

Wenn wir anstatt des Produktes $V \times 1$ Atm. die ihm gleiche Grösse RT_s einsetzen, dann bekommen wir (T_s = Siedetemperatur in absoluter Skala):

$$Q = RT_s \log \text{nat}\, RT_s \tag{2}$$

oder unter Einsetzung des Zahlwertes 82·07 für R und von log statt ln:

$$Q = 0{\cdot}004571\, T_s \lg 82{\cdot}07\, T_s. \tag{3}$$

Hier ist Q in Kilogramm-Kalorien berechnet. Mittels letzterer Gleichung sind die Zahlengrössen in der Tabelle 1 in Kolumne $Q_{\text{ber.}}$ berechnet worden. Aus der Tabelle 1 ist es ersichtlich, wie nahe diese berechneten Zahlengrössen den Grössen $Q_{\text{beob.}}$ kommen, die unmittelbar festgestellt sind; die Namen der Beobachter sind in der letzten Kolumne der Tabelle 1 verzeichnet.

In der Tabelle 1 sind die „Substanzen“ nach der Siedetemperatur geordnet; wo es für dieselbe Substanz viele Daten für $Q_{\text{beob.}}$ gibt, sind nur die kleinsten und die grössten angegeben; wenn es von denselben Beobachtern zwei oder mehr $Q_{\text{beob.}}$ gibt, dann sind die mittleren Grössen angegeben.

---

[1]) Die theoretische Bedeutung dieser Gleichung ist in meiner russischen Abhandlung (1921 und 1922) angegeben (siehe Anmerkung 1, S. 65).

Tabelle 1. Verdampfungswärme (molar) in Kilogramm-Kalorien.

Substanz	$t = T_s - 273$ Siede-temp. in C.	Q ber. in Kg.-Kal.	Q beob. in Kg.-Kal.	Beobachter
Stickstoff N_2	—196	1·34	1·34	Alt
Argon A	—186	1·53	1·63	Bingham (ber.)
Sauerstoff O_2	—183	1·60	1·63	Alt
Chlorwasserstoff HCl	— 85	3·60	3·60	Estreicher u. Schnerr
„	— 85	3·60	3·56	Elliot u. Mc Intosch
Bromwasserstoff HBr	— 68·7	3·94	3·94	Estreicher u. Schnerr
Schwefelwasserstoff H_2S	— 60	4·13	4·5	„
Jodwasserstoff HJ	— 35·7	4·65	4·34	„
Chlor Cl_2	— 33·6	4·70	4·38	„
„	— 33·6	4·70	4·78	Knietsch (bei —22°)
Cyanwasserstoff	26	6·00	5·69	Berthelot (bei 20°)
Äthyläther $(C_2H_5)_2O$	34·5	6·19	6·22	S. Young
„	34·5	6·19	6·69	Andrews
Pentan C_5H_{12}	36	6·22	6·12	S. Young
Äthylbromid C_2H_5Br	38	6·27	6·72	Berthelot
Methyljodid CH_3J	42	6·36	6·51	Marshall
Methylenchlorid CH_2Cl_2	42	6·36	6·4	Berthelot u. Ogier
Methylal $CH_2(OCH_3)_2$	42	6·36	6·88	„
Schwefelkohlenstoff CS_2	46	6·44	6.38	Wirtz
„	46	6·44	6·60	Andrews
Ameisensäureäthylester $CHO_2C_2H_5$	54·5	6·62	6·82	Schiff
„	54·5	6·62	7·43	Berthelot u. Ogier
Aceton $CH_3 . CO . CH_3$	56	6·65	7·27	Wirtz
Essigsäuremethylester $C_2H_3O_2 . CH_3$	57·2	6·69	6·96	Schiff
„	57·2	6·69	7·37	S. Young
Diäthylamin $(C_2H_5)_2NH$	58	6·71	6·65	Nadejdin
Brom Br_2	58·8	6·73	6·56	Thomsen
„	58·8	6·73	6·92	Berthelot u. Ogier
Äthylpropylester $C_2H_5O . C_3H_7$	60	6·75	7·28	Nagornow u. Rotinjanz
Chloroform $CHCl_3$	61	6·77	6·98	Wirtz
„	61	6·77	7·08	Tyrer
Hexan $n\,C_6H_{14}$	68·9	6·95	6·82	Marshall
„	68·9	6·95	6·96	S. Young
Sulfurylchlorid SO_2Cl_2	69	6·95	6·68	Trautz
„	69	6·95	7·10	Ogier (bei 77°)
Äthyljodid C_2H_5J	72	7·01	7·17	Kahlenberg
„	72	7·01	7·42	Marshall
Phosphortrichlorid PCl_3	76	7·11	7·07	Andrews
Kohlenstofftetrachlorid CCl_4	76·5	7·12	7·12	S. Young
„	76·5	7·12	7·21	Tyrer
Essigsäureäthylester $C_2H_3O_2 . C_2H_5$	77	7·13	7·32	Schiff
„	77	7·13	7·78	Brown

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	$t = T_s - 273$ Siede-temp. in C.	Q ber. in Kg.-Kal.	Q beob. in Kg.-Kal.	Beobachter
Äthylisobutyläther $C_2H_5 . O . C_4H_9$	79	7·17	7·64	Nagornow u. Rotinjanz
Benzol C_6H_6	80·2	7·205	7·25	Wirtz
„	80·2	7·205	7·45	S. Young
Propionsäuremethylester $C_3H_7O_2 . CH_3$ . .	80	7·20	7·41	Schiff
„ . .	80	7·20	7·84	Marshall u. Ramsay
Methyläthylketon $CH_3 . CO . C_2H_5$.	80	7·20	7·47	Luginin
Acetonitril $CH_3 . CN$	81	7·22	7·50	Schiff
„	81	7·22	7·95	Brown
Cyclohexan C_6H_{12}	81	7·22	7·18	Nagornow u. Rotinjanz
„	81	7·22	7·34	Mabery u. Goldstein
Fluorbenzol C_6H_5Fl	85	7·32	7·62	S. Young
Kohlensäuredimethylest. $CO_3(CH_3)_2$	90	7·42	7·93	Luginin
Dimethylpentamethylen C_7H_{14} . .	91	7·44	7·95	Mabery u. Goldstein
Isobuttersäuremethylester $C_4H_7O_2 . CH_3$ . .	92·5	7·47	7·71	Schiff
„ . .	92·5	7·47	8·07	Brown
Methylisopropylketon $CH_3 . CO . C_3H_7$ . .	94	7·515	7·69	Luginin
Propionitril $C_2H_5 . CN$	97	7·58	7·40	„
Heptan C_7H_{16}	98·4	7·61	7·62	S. Young
„	98·4	7·61	7·41	Mabery u. Goldstein
Propionsäureäthylester $C_3H_5O_2 . C_2H_5$ . .	99	7·63	7·9	Schiff
„ . .	99	7·63	8·4	Marshall u. Ramsay
Methylcyclohexan $C_6H_{11}CH_3$ . .	101	7·67	7·43	Mabery u. Goldstein
„ . .	101	7·67	7·50	Nagornow u. Rotinjanz
Essigsäurepropylester $C_2H_3O_2 . C_3H_7$ . .	101·5	7·68	7·9	Schiff
„ . .	101·5	7·68	8·5	Marshall u. Ramsay
Buttersäuremethylester $C_4H_7O_2 . CH_3$ . .	102·5	7·71	7·88	Schiff
„ . .	102·5	7·71	8·13	Brown
Diäthylketon $C_2H_5 . CO . C_2H_5$ . .	102·5	7·71	7·81	Luginin
Piperidin $C_5H_{11}N$	106	7·78	7·57	„
Isobuttersäureäthylester $C_4H_7O_2 . C_2H_5$ . .	110	7·87	8·64	Schiff
„ . .	110	7·87	9·1	Brown
Toluol $C_6H_5 . CH_3$	110·2	7·88	7·70	Schiff
„	110·2	7·88	7·99	Marshall u. Ramsay
Butyronitril $C_3H_7 . CN$	116	8·00	7·97	Luginin
Valeriansäuremethylester $C_5H_9O_2 . CH_3$	116	8·00	8·12	Schiff
Pyridin C_5H_5N	116	8·00	8·02	Luginin
„	116	8·00	8·22	Kahlenberg
Dimethylhexamethylen C_8H_{16} . .	118·5	8·07	8·00	Mabery u. Goldstein
Buttersäureäthylester $C_4H_7O_2 . C_2H_5$	120	8·10	8·29	Schiff
„	120	8·10	8·54	Brown

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	$t = T_s - 237$ Siede-temp. in C.	$Q_{\text{ber.}}$ in Kg.-Kal.	$Q_{\text{beob.}}$ in Kg.-Kal.	Beobachter
Propionsäurepropylester $C_3H_5O_2 . C_3H_7$	122·5	8·15	8·3	Schiff
			8·56	Brown
Ameisensäureisoamylester $HCO_2 . C_5H_{11}$	123	8·16	8·31	Schiff
			8·55	Brown
Essigsäurebutylester	124	8·19	8·60	„
Oktan $n\,C_8H_{18}$	125·6	8·23	8·06	S. Young
„	125·6	8·23	8·12	Mabery u. Goldstein
Kohlensäurediäthylester $(C_2H_5)_2CO_3$	126	8·24	8·6	Luginin
Methylbutylketon $CH_3 . CO . C_4H_9$	128	8·28	8·27	„
Chlorbenzol C_6H_5Cl	132	8·36	8·33	S. Young
„	132	8·36	8·5	Nagornow u. Rotinjanz
Valeriansäureäthylester $C_5H_9O_2 . C_2H_5$	134	8·41	8·48	Schiff
Isobuttersäurepropylester $C_4H_7O_2 . C_3H_7$	134	8·41	8·30	„
Äthylbenzol $C_6H_5 . C_2H_5$	135	8·43	8·14	„
p-Xylol $C_6H_4 . (CH_3)_2$	138	8·5	8·6	Nagornow u. Rotinjanz
„	138	8·5	8·59	Marshall u. Ramsay
m-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	139	8·53	8·3	Schiff
„	139	8·53	8·73	Nagornow u. Rotinjanz
Chlorcyklohexan $C_6H_{11}Cl$ . . .	142	8·60	8·90	„
Essigsäureamylester $C_2H_3O_2 . C_5H_{11}$	143	8·62	8·63	Schiff
Isovaleriansäureäthylester $C_5H_9O_2 . C_2H_5$	143·5	8·63	8·83	Brown
Dipropylketon $C_3H_7 . CO . C_3H_7$.	144	8·64	8·66	Luginin
Buttersäurepropylester $C_4H_9O_2 . C_3H_7$	144	8·64	8·60	Schiff
	144	8·64	8·89	Brown
o-Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$	144	8·64	8·75	Nagornow u. Rotinjanz
Dimethylorthotoluidin $CH_3 . C_6H_4N(CH_3)_2$	148	8·73	9·49	Luginin
Isobuttersäureisobutylester $C_4H_7O_2 . C_4H_9$	149	8·75	8·64	Schiff
	149	8·75	8·89	Brown
Anisol $C_6H_5 . O . CH_3$	154	8·86	8·8	Luginin (bei 144)
Valeriansäurepropylester $C_5H_9O_2 . C_3H_7$	155·5	8·90	8·8	Schiff
Brombenzol C_6H_5Br	156	8·92	8·72	S. Young
„	156	8·92	9·1	Nagornow u. Rotinjanz
Capronitril $(CH_3)_2CH(CH_2)_2CN$.	156·5	8·93	8·55	Luginin
Buttersäureisobutylester $C_4H_7O_2 . C_4H_9$	157	8·94	8·9	Schiff
	157	8·94	9·3	Brown
Propylbenzol $C_6H_5 . C_3H_7$ . . .	158	8·96	8·90	Schiff
Dekan $n\,C_{10}H_{22}$	160	9·01	8·60	Luginin

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	$t = T_s - 273$ Siede-temp. in C.	Q ber. in Kg.-Kal.	Q beob. in Kg.-Kal.	Beobachter
Propionsäureisoamylester . .	161	9·03	9·09	Schiff
$C_3H_5O_2 . C_5H_{11}$ . .	161	9·03	9·41	Brown
Mesitylen $C_6H_3(CH_3)_3$	163	9·08	8·62	Schiff
"	163	9·08	8·94	Brown
Isobuttersäureisoamylester $C_4H_7O_2 . C_5H_{11}$	168	9·18	9·12	Schiff
Pseudocumol $C_6H_3 . (CH_3)_3$ . . .	168	9·18	8·52	"
" . . .	168	9·18	8·63	Kurbatoff
Isovaleriansäureisobutylester $C_5H_9O_2 . C_4H_9$	169	9·21	9·55	Brown
Cymol $CH_3 . C_6H_4 . C_3H_7$	174	9·37	8·89	Schiff
"	174	9·37	9·07	Brown
Benzaldehyd $C_6H_5 . COH$. . . .	179	9·44	9·18	Luginin
Anilin $C_6H_5 . NH_2$	184	9·55	9·77	Schiff
"	184	9·55	10·2	Kurbatoff
Oxalsäurediäthylester $C_2O_4 . (C_2H_5)_2$	185	9·58	9·87	Luginin
Jodbenzol C_6H_5J	188	9·65	9·45	S. Young
Valeriansäureisoamylester $C_5H_9O_2 . C_5H_{11}$	188	9·65	9·70	Schiff
Benzonitril $C_6H_5 . CN$.	191	9·71	9·04	Luginin
"	191	9·71	9·04	Kahlenberg
Dimethylanilin $C_6H_5 . N(CH_3)_2$.	192	9·74	9·81	Luginin
Methylanilin $C_6H_5 . NH . CH_3$ . .	194	9·78	10·23	Schiff
Methyläthylketoxim $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}{>}CN(OH)$	198	9·88	10·08	Luginin
o-Toluidin $CH_3 . C_6H_4 . NH_2$ . .	198	9·88	10·18	"
Acetophenon $C_6H_5 . CO . CH_3$ . .	201·5	9·96	9·27	" (bei 204°)
Caprilsäureäthylester $C_8H_{15}O_2 . C_2H_5$	208	10·0	10·4	"
Benzoesäureäthylester $C_6H_5 . CO_2 . C_2H_5$	213	10·22	9·7	Kurbatoff
Antimontribromid $SbBr_3$ . . .	287·5	12·0	13·0	Suchodsky u. Rotinjanz
Quecksilber Hg	358	13·6	13·6	Kurbatoff
Antimontrijodid SbJ_3	404	14·7	15·1	Suchodsky u. Rotinjanz
Cadmium Cd.	767	23·5	23·7	Braune
Thalliumchlorür $TlCl$	806	24·4	25·1	v. Wartenberg u. Bosse
Thalliumbromür $TlBr$	815	24·6	25·2	"
Bleidichlorid $PbCl_2$	954	28·4	28·5	"
Bleifluorid PbF_2.	1292	36·5	39·4	"
Silberchlorid $AgCl$.	1554	43·2	44·3	v. Wartenberg u. Bosse

Aus der Tabelle 1 ist zu ersehen, dass es Stoffe gibt, für die $Q_{\text{ber.}}$ beinahe genau mit $Q_{\text{beob.}}$ übereinstimmt, so z. B. Stickstoff, Sauerstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Pentan, Kohlenstofftetrachlorid, Cyklohexan, Heptan, Methylbutylketon, Pyridin, Quecksilber, Cadmium, Bleichlorid u. a. In 60 Fällen (von 110 der Tabelle 1) betragen die Abweichungen der theoretisch ermittelten Grössen von den beobachteten weniger als 3%. Dieser Umstand verleiht der vorgeführten Gleichung einen gewissen Wert als der einfachsten von allen bekannten Gleichungen zur Berechnung von Q (dabei enthält unsere Gleichung lauter rationelle Grössen R und T_s).

Für die meisten anerkannt assoziierten Flüssigkeiten (Wasser, Alkohole, organische Säuren) unterscheidet sich die aus Gleichung (3) berechnete Verdampfungswärme von der beobachteten, was auch zu erwarten war. In einigen Fällen sind die berechneten Grössen höher als die beobachteten, so z. B. für Essigsäure [$Q_{\text{beob.}}$ 5·4 Kg.-Kal. (Luginin), $Q_{\text{ber.}}$ 8·1 Kg.-Kal.). Meistens aber ergibt sich für assoziierte Flüssigkeiten $Q_{\text{ber.}}$ kleiner als $Q_{\text{beob.}}$; z. B. für Wasser [$Q_{\text{ber.}}$ zu 7·65 und $Q_{\text{beob.}}$ zu 9·69 (Henning)]; bei Äthylalkohol gibt die Berechnung 7·15 Kg.-Kal. und die Beobachtung liefert Grössen, welche von 9·28 (Luginin) bis 9·96 (Marshall und Ramsay) schwanken. Bemerkenswert ist es, dass einige anerkannte assoziierte Flüssigkeiten, wie z. B. einige Nitrile (Acetonitril, Propionitril u. a.) ziemlich genau der Gleichung (3) folgen. Dies lässt sich dadurch erklären, dass der Wärmeeffekt der Assoziation sowohl positiv als negativ sein kann und daher sich zufälligerweise die Veränderungen von T_s (Siedepunktstemperatur) denen von Q entsprechen, so dass die beobachtete Übereinstimmung herauskommt.

Es ist vor jederlei Berechnung des Assoziationsgrades der Flüssigkeitsmoleküle unmittelbar mittels Gleichung (3) zu warnen, solange der Zusammenhang zwischen den Veränderungen der Siedetemperatur der Flüssigkeit einerseits und der Assoziation andererseits nicht festgestellt worden ist.

Mittels Gleichung (3) lassen sich die Zahlengrössen von Troutons Koeffizient $\left(\frac{Q}{T_s}\right)$ berechnen[1], da[2])

$$1000\,\frac{Q}{T_s} = 8{\cdot}75 + 4{\cdot}571 \log T_s. \tag{4}$$

[1]) Wl. Kistiakowsky, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **53**, 263 (1921).

[2]) $1000\,\frac{Q}{T_s}$, da Q hier in Gramm-Kal. berechnet ist.

Mittels Gleichung (2) lassen sich auch einige neue Gleichungen für Sättigungsdrucke, molekulare Siedepunktserhöhung, Crafts Koeffizient, Waldens Koeffizient erhalten.

Für molekulare Siedepunktserhöhung $[E_M]$ bekommt man aus van't Hoffs Gleichung und Gleichung (2) eine sehr einfache Formel[1]:

$$E_M = \frac{T_s}{\log \mathrm{nat}\, R T_s},$$

wobei die Konzentration in Grammol gelöster Substanz pro Grammol Lösungsmittel ausgedrückt ist.

Für Crafts Koeffizient $\frac{\Delta T_s}{\Delta P}$ bekommt man aus Clapeyrons Gleichung und (2):

$$\frac{d \log \mathrm{nat}\, P}{d \log \mathrm{nat}\, T} = \log \mathrm{nat}\, R T_s.$$

Mit Hilfe dieser Formel kann man die Grössen $\frac{\Delta T_s}{\Delta P}$ berechnen, wie ich es in einer russischen Abhandlung gezeigt habe[2]).

P. Walden hat im Jahre 1908 aus einer Formel, welche von mir im Jahre 1904 für molekulare Kapillarsteighöhe $(a^{\mathrm{II}} M)$ beim T_s angegeben war[3]) und dem Troutonschen Koeffizient eine Konstante berechnet[4])

$$100 \frac{Q}{a^{\mathrm{II}} M} = 17{\cdot}9.$$

Aus meiner Formel

$$a^{\mathrm{II}} M = 0{\cdot}0116\, T_s$$

und Gleichung (4) ersieht man, dass die Grösse $100 \frac{Q}{a^{\mathrm{II}} M}$ keine Konstante ist, sondern:

$$100 \frac{Q}{a^{\mathrm{II}} M} = 7{\cdot}54 + 3{\cdot}94 \log T_s$$

oder abgerundet:

$$100 \frac{Q}{a^{\mathrm{II}} M} = 7{\cdot}5 + 4 \log T_s.$$

Wenn man in letzter Gleichung für T_s 393 einsetzt (das Mittel aus T_s von 40 Substanzen, welche P. Walden zur Berechnung der

1) Nachr. d. Petersb. Polytechn. Inst. **27**, 43 (1918).

2) Nachr. d. Petersb. Polytechn. Inst. **27**, 49 (1918).

3) Nachr. d. Petersb. Polytechn. Inst. **1**, 424 (1904); Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 513 (1906).

4) Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 262 (1909).

Konstante benutzt hat), so bekommt man genau 17·9, somit die Waldensche Konstante.

Für Dampfspannung von Flüssigkeiten P ergibt sich aus der Gleichung (2) und der bekannten Clapeyronschen Formel (bei Konstanz von Q):

$$\log P = \frac{T - T_s}{T} \log R T_s. \tag{5}$$

In der nächsten Abhandlung werde ich das experimentelle Material anführen, welches beweist, dass Gleichung (5) für unassoziierte Flüssigkeiten, für die P und Temperaturen, welche oberhalb T_s liegen, Grössen gibt, welche von den beobachteten wenig abweichen.

Zusammenfassung.

1. Zur Berechnung der Verdampfungswärme von Flüssigkeiten kann man folgende Gleichung benutzen:

$$Q = R T_s \log \text{nat}\, R T_s. \tag{2}$$

Trotzdem diese Gleichung keine empirische Koeffizienten enthält, ergibt sie für alle unassoziierte Flüssigkeiten durchaus befriedigende Resultate (siehe Tabelle 1).

2. Da die Assoziationswärme sowohl positiv als negativ sein kann, so lassen sich bei der Untersuchung assoziierter Flüssigkeiten solche Fälle beobachten, in denen die nach Gleichung (2) berechneten Grössen höher als die experimentell ermittelten ausfallen, oder im Gegenteil sich geringer erweisen; oder endlich, wie es bei einigen Nitrilen der Fall ist, beide Grössen, $Q_{\text{ber.}}$ und $Q_{\text{beob.}}$ übereinstimmen.

3. Die Gleichung (2) darf nicht zur Berechnung des Assoziationsgrades von Flüssigkeiten dienen, solange die Abhängigkeit der Veränderungen der Siedetemperatur T_s von dieser Assoziation nicht aufgefunden worden ist.

4. Mit Hilfe der Gleichung (2) ergeben sich einige Formeln für Troutons Koeffizient, für molekulare Siedepunktserhöhung, für Crafts Koeffizient, für Waldens Koeffizient und für Sättigungsdrucke unassoziierter Flüssigkeiten.

Geschrieben in russischer Sprache im Jahre 1918 (Kiew), übersetzt ins Deutsche und ergänzt[1]) im Juli 1923 (St. Petersburg).

---

[1]) Die Tabelle 1 ist im Juli 1923 ergänzt.

Zur kinetischen Theorie des Gibbsschen Satzes über Adsorption.

Von

Karl F. Herzfeld.

(Eingegangen am 24. 8. 23.)

Die Adsorptionserscheinungen in Lösungen werden allgemein durch die sogenannte Gibbssche Beziehung beherrscht[1])

$$a = -c_0 \frac{\partial \sigma}{\partial c_0} \frac{\partial c_0}{\partial P}. \tag{1}$$

Hier ist c_0 die Konzentration des adsorbierten Stoffes in der Lösung, a die absorbierte Menge pro Flächeneinheit, d. h. der Überschuss der in der Oberfläche vorhandenen Menge über diejenige, die ohne Adsorption vorhanden wäre, σ die Oberflächenspannung, P der osmotische Druck in der Lösung. Daraus folgt, dass Stoffe, die die Oberflächenspannung $\frac{\text{erniedrigen}}{\text{erhöhen}}$, in der Oberfläche $\frac{\text{angereichert werden}}{\text{verarmen}}$.

Andererseits sind in letzter Zeit kinetische Theorien der Adsorption ausgearbeitet worden[2]), in welchen der Begriff der Adsorptionswärme auftritt. In allerletzter Zeit hat z. B. Gurwitsch[3]) betont, dass

---

[1]) W. Gibbs, Thermodyn. Studien, Leipzig 1892, S. 271; H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1922, S. 64.

[2]) A. Eucken, Ber. d. d. physik. Ges. **16**, 345 (1914); Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 6 (1922); J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2221 (1916); **40**, 1361 (1918). M. Polanyi, Ber. d. d. physik. Ges. **16**, 1012 (1914); **18**, 55 (1916); Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 370 (1920); Williams, Proc. Roy. Soc. **96**, 287 (1919); C. D. Henry, Phil. Mag. **44**, 689 (1922); R. Lorenz und A. Landé, Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 47 (1922).

[3]) Zeitschr. f. Kolloidchemie **32**, 80 (1923).

Stoffe, die auf das Lösungsmittel eine „physikalisch-chemische Attraktionskraft" ausüben, je nach der Stärke dieser in der Oberfläche angereichert werden. Wenn auch von verschiedener Seite schon betont worden ist[1], dass die kinetische und die thermodynamische Betrachtung nur verschiedene Seiten derselben Sache ausdrücken, so ist eine ausführliche Besprechung des Zusammenhangs vielleicht doch nützlich, wenn auch das wesentliche implizit schon in den erwähnten kinetischen Theorien, besonders bei Langmuir, steckt.

Da ist zuerst daran zu erinnern, dass die Oberflächenspannung gleich der freien Oberflächenenergie pro Flächeneinheit ist. Wenn ein Stoff die Oberflächenspannung erniedrigt, heisst dies also, dass er die freie Oberflächenenergie erniedrigt oder mit anderen Worten, dass man Arbeit gewinnt, wenn man den gelösten Stoff aus dem Innern in die Oberflächenschicht bringt. Im allgemeinen werden die Änderungen von freier und gesamter Oberflächenenergie durch den gelösten Stoff dasselbe Vorzeichen haben[2]. Dann heisst aber die Tatsache, dass ein Stoff die Oberflächenspannung $\frac{\text{erniedrigt}}{\text{erhöht}}$ gleichzeitig, dass er die Gesamtenergie der Oberfläche $\frac{\text{erniedrigt}}{\text{erhöht}}$, oder dass $\frac{\text{die}}{\text{man gegen die}}$ Anziehungskräfte Arbeit $\frac{\text{leisten}}{\text{leisten muss}}$, wenn man ein gelöstes Molekül aus dem Innern an die Oberfläche bringt.

---

[1] L. Gurwitsch, loc. cit.; H. Freundlich, loc. cit.

[2] Wenn die Änderung der freien und Gesamtenergie nicht das gleiche Vorzeichen haben, dann sind die einfachen angedeuteten kinetischen Überlegungen nicht anwendbar. Die Verhältnisse liegen dann ungefähr folgendermassen: Wenn die gesamte Änderung der Energie negativ ist, (also in die Oberfläche ziehende Kräfte), die Änderung der freien Energie aber positiv, so bedeutet dies, dass der den Molekülen in der Oberflächenschicht zur Verfügung stehende Raum sehr viel kleiner ist als demselben makroskopischen Rauminhalt im Innern der Flüssigkeit entsprechen würde, und zwar um so viel kleiner, dass trotz der in die Oberfläche ziehenden Kräfte der Gesamtgehalt in der Oberfläche kleiner ist als im Innern. Ein analoges Beispiel wäre folgendes: Man hat zwei gleich grosse mit Gas gefüllte und durch einen Schlauch verbundene Gefässe, die in sehr verschiedener Höhe stehen. Dann enthält das tiefere infolge der nach unten ziehenden Schwerkraft nach der Barometerformel mehr Gas. Füllen wir aber einen Teil des unteren Gefässes aus, so kann der Gesamtinhalt des unteren Gefässes kleiner werden als der des oberen, obwohl natürlich die Gasdichte in den Zwischenräumen stets grösser ist wie oben. Analoges gilt natürlich im umgekehrten Fall. Dass verschiedene spezifische Wärmen, die ja thermodynamisch den Unterschied von freier und Gesamtenergie bewirken, die Bedeutung verschieden grosser verfügbarer Räume haben, wurde z. B. Physik. Zeitschr. **22**, 186 (1921); **23**, 74 (1922) gezeigt.

Von welcher Art die Kräfte sind, wird von der Natur der Oberfläche abhängen.

Wenn wir die Grenzfläche Gas-flüssig betrachten, so ist, falls zwischen gelösten Molekülen und Lösungsmittel starke Anziehungskräfte herrschen, gegen diese Arbeit zu leisten, wenn man ein Molekül aus dem Innern an die Oberfläche bringen will. Das folgt aus den bekannten Überlegungen der Kapillaritätstheorie oder der van der Waalsschen Theorie, nach denen ein Molekül, das tiefer als die Reichweite der Molekularkräfte in der Flüssigkeit sitzt, gleichmässig von Lösungsmittel umgeben ist und daher im Mittel keine Kräfte erfährt, während ein Molekül in der Oberflächenschicht stärker nach innen gezogen wird, weil dort mehr anziehendes Lösungsmittel ist. Wir werden also erwarten, dass solche Stoffe, auf die das Lösungsmittel starke Anziehung ausübt, die Oberflächenspannung erhöhen, also „kapillar inaktiv" sind. Tatsächlich gehören hierher die wässerigen Lösungen anorganischer Salze mit ihren hohen Hydratationswärmen[1]).

Wenn ein Stoff an der Grenze gas-flüssig die Oberflächenspannung erniedrigt, also Arbeit gewonnen wird, wenn man ihn aus dem Innern in die Oberfläche schafft, so bedeutet das, dass die Anziehungskräfte des Lösungsmittels auf das gelöste Molekül schwächer sind als auf das durch den gelösten Stoff verdrängte Lösungsmittel, so dass der „Auftrieb" des gelösten Moleküls Arbeit leistet[2]).

Bei einem festen Adsorbens sind es im wesentlichen die Kräfte desselben auf die gelösten Moleküle, genauer ihre Differenz gegen die Anziehungskräfte zwischen Adsorbens und Lösungsmittel und Gelöstem und Lösungsmittel. Hier bedeutet also die Erniedrigung der Oberflächenspannung im wesentlichen eine positive Adsorptionswärme, womit der Zusammenhang mit den kinetischen Theorien und den Überlegungen von Gurwitsch hergestellt ist.

Der qualitative Inhalt des Gibbsschen Satzes besteht also darin, dass bei solchen Kräften, die die gelösten Moleküle nach der Oberfläche ziehen (d. h. Arbeit leisten, wenn von innen ein Molekül in die Oberflächenschicht tritt), sich die gelösten Moleküle tatsächlich in der Oberfläche ansammeln. Entgegengesetztes gilt bei entgegengesetztem Vorzeichen der Kräfte.

Wollen wir nun spezieller auch die Gibbssche Formel kinetisch deuten, so müssen wir uns auf den Fall beschränken, wo sowohl im

---

1) Siehe H. Freundlich, loc. cit. S. 94.

2) Vgl. auch die Überlegungen von Langmuir, loc. cit., H. Freundlich, loc. cit. S. 111, 180.

Innern der Lösung als auch in der Adsorptionsschicht die Dichte klein genug ist, um die Gasgesetze anwenden zu können[1].

Die Gibbssche Formel wird dann

$$a = - \frac{c_0}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial c_0} \tag{2}$$

wo c_0 die Konzentration im Innern der Lösung ist.

Wir zählen nun von der Grenze ins Innere der Lösung die Entfernung x positiv und nennen $\varphi(x)$ die Arbeit, die gewonnen wird, wenn man 1 Mol gelöster Substanz aus dem Innern der Lösung, den Anziehungskräften des Adsorbens bzw. den Abstossungskräften von Seite des Lösungsmittels folgend, in die Entfernung x bringt. Im Fall die Substanz die Oberflächenspannung erhöht, ist $\varphi(x)$ negativ.

c sei die Konzentration an der Stelle x. Dann gilt für die Konzentration in der Grenzschicht die Barometerformel

$$c = c_0 e^{\frac{\varphi(x)}{RT}} \tag{3}$$

und wir sehen sofort die qualitative Erfüllung des Gibbsschen Satzes, dass bei positivem φ, d. h. bei Arbeitsgewinn durch Heranschaffen von gelöster Substanz in die Oberfläche oder Erniedrigung der Oberflächenspannung, die Konzentration in der Oberflächenschicht höher ist als im Innern. Für den Gesamtüberschuss erhalten wir

$$a = \int_0^\infty (c - c_0)\, dx = c_0 \int_0^\infty \left(e^{\frac{\varphi(x)}{RT}} - 1 \right) dx. \tag{4}$$

Nun berechnen wir die Änderung der gesamten Oberflächenenergie durch den gelösten Stoff. Die Schicht dx trägt

$$- c\varphi(x) dx$$

bei. Für die ganze Grenzschicht erhalten wir pro Flächeneinheit

$$u_w = - \int_0^\infty c\varphi(x) dx = - c_0 \int_0^\infty \varphi(x) e^{\frac{\varphi(x)}{RT}} dx. \tag{5}$$

Die spezifische Wärme der Oberfläche ist also, auch wenn wir von einer expliziten Temperaturabhängigkeit von φ absehen, von 0 verschieden, weil bei steigender Temperatur sich die Dichte c_0 der in der Grenzschicht vorhandenen gelösten Moleküle an die innere Dichte

[1]) Für den Fall, dass die Oberflächenspannung erhöht wird, bedingt die Erfüllung der ersten Bedingung die Erfüllung der zweiten.

angleicht. Entsprechend ist z. B. der Energieinhalt eines Gases im konstanten Schwerefeld um

$$u = \frac{\int\limits_0^\infty M c_0 g x e^{-\frac{M g x}{R T}} dx}{\int\limits_0^\infty c_0 e^{-\frac{M g x}{R T}} dx} = R T$$

grösser als ohne Schwerefeld, weil der Schwerpunkt in der Höhe $\frac{R T}{M g}$ liegt und bei steigender Temperatur infolge steigenden Dichteausgleichs in die Höhe geht. Aus der Gesamtenergie der Oberfläche erhält man die vom Gelösten herrührende freie Energie durch Umformung der Helmholtz-Gibbsschen Gleichung

$$u_w = \sigma' - T \frac{d \sigma'}{d T} \tag{6}$$

in

$$- \frac{u_w}{T^2} = \frac{d}{d T} \left(\frac{\sigma'}{T} \right) \tag{7}$$

zu

$$\frac{\sigma'}{T} = - \int \frac{u}{T^2} \, d T. \tag{8}$$

Einsetzen ergibt

$$\frac{\sigma'}{T} = - \int\limits_T^\infty \frac{d T}{T^2} c_0 \int\limits_0^\infty \varphi(x) e^{\frac{\varphi(x)}{R T}} dx = - R c_0 \int\limits_0^\infty \left(e^{\frac{\varphi(x)}{R T}} - 1 \right) dx \tag{9}$$

unter der Annahme, dass $\varphi(x)$ von T unabhängig ist. Hier ist die Integrationskonstante so bestimmt, dass $\frac{\sigma}{T}$ für $T = \infty$ verschwindet.

Einsetzen von (5) und (9) zeigt sofort, dass (2) erfüllt ist.

In diesem Fall verdünnter Lösung lässt sich die Oberflächenspannung der Lösung in der Form schreiben[1]):

$$\left. \begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 + \sigma' = \sigma_0 (1 + m c_0) \\ m &= - \frac{R T}{\sigma_0} \int\limits_0^\infty \left(e^{\frac{\varphi(x)}{R T}} - 1 \right) dx. \end{aligned} \right\} \tag{10}$$

Die Formel (10) zeigt ohne weiteres ein schon aus (2) und der Annahme verdünnter Lösung in der Grenzschicht folgendes Resultat. Unter

---

[1]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1888 (1917).

dieser Annahme ist jede Grösse in der Lösung darstellbar als Summe der betreffenden Grösse im reinen Lösungsmittel (σ_0) und einem zur Konzentration proportionalen Summanden (σ').

Es ist also

$$c_0 \frac{d\sigma'}{dc_0} = \sigma'$$

und (2) gibt

$$\sigma' = -aRT.$$

Das heisst: Jedes im Überschuss in der Grenzschicht befindliche gelöste Molekül trägt zur Oberflächenspannung $-kT$ bei.

Aus unserer Formel können wir den wichtigen Satz von Gibbs zahlenmässig begründen, dass Stoffe, die die Oberflächenspannung erhöhen, dies nur in geringem Mass tun können (kapillarinaktive Stoffe). Wir müssen bloss noch die Tatsache der geringen Reichweite δ der Molekularkräfte hinzunehmen. Dann ist die stärkste denkbare Erhöhung der Oberflächenenergie die, dass die Arbeit, die nötig ist, um 1 Mol in die Oberflächenschicht aus dem Innern eintreten zu lassen, unendlich ist; das heisst:

$$\text{für} \quad 0 < x < \delta \qquad \varphi(x) = -\infty.$$

Für $x > \delta$, das heisst im Innern, unter der Kapillarschicht, ist wie stets $\varphi = 0$, dort wirken im Mittel keine Kräfte, während die Kapillarschicht von der Dicke δ für die gelösten Moleküle undurchdringlich ist. Formel (10) lautet dann

$$\sigma' = RTc_0\delta. \tag{11}$$

$-a = c_0\delta$ ist die Molmenge, die in 1 cm² der Grenzschicht ohne das Wirken der Oberflächenkräfte vorhanden wäre, σ' ist nach (11) gleich der Arbeit, die zum Entfernen dieser Molmenge auf isotherm-reversiblen Weg mittels eines halbdurchlässigen Stempels nötig wäre.

Wir können jetzt behaupten, dass in kapillarinaktiven Lösungen das m der Formel (10) nicht grösser sein darf als $\frac{RT\delta}{\sigma_0}$, oder wenn wir $\delta \sim 10^{-7}$ cm setzen und zur Umrechnung der Konzentration von $\frac{\text{Mol}}{\text{ccm}}$ auf $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ durch 10^3 dividieren

$$m \leqq \frac{8{\cdot}3 \cdot 10^7 \cdot 300 \cdot 10^{-7} \cdot 10^{-3}}{\sigma_0} = \frac{2{\cdot}5}{\sigma_0}$$

das heisst in Wasser

$$m \leqq 0{\cdot}033,$$

oder es darf in beliebigen Lösungen die Erhöhung der Oberflächen-

spannung bei Zimmertemperatur nicht grösser sein als $2{\cdot}5\ \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ für $\frac{1\ \text{Mol}}{\text{Liter}}$ Gelöstes. Die erhaltene Grenze für m stimmt mit den Messungen von Jäger[1]) und Heydweiller[2]) gut überein. Nur bei Amalgamen sind die Werte höher, was wohl auf grössere Reichweite der Kräfte deuten würde.

Zusammenfassung.

Es wird die kinetische Bedeutung des Gibbsschen Satzes im Zusammenhang mit der „Attraktionskraft" erörtert und eine obere Grenze für die mögliche Erhöhung der Oberflächenspannung in Lösungen abgeleitet.

1) Wien. Ber. **100**, 493 (1891); **101**, 158 (1892).
2) Ann. d. Physik **33**, 145 (1910).

München, Chemisches Laboratorium der bayrischen Akademie d. Wiss., physik.-chem. Abt.

Über einige Folgerungen der Gleichung von van der Waals.

Von

M. Centnerszwer.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 3. 9. 23.)

1. Für die Abhängigkeit des Volumens „realer“ Gase (und Dämpfe) vom Druck und von der Temperatur hat van der Waals folgende Funktion abgeleitet[1]):

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = 1 + \alpha t. \tag{1}$$

Die Konstanten a und b, welche für jeden Stoff charakteristische Grössen vorstellen, können aus den experimentellen Angaben der kritischen Temperatur T_k und des kritischen Drucks p_k berechnet werden[2]):

$$a = \frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_k^2}{p_k} \tag{2}$$

und

$$b = \frac{1}{8 \cdot 273} \cdot \frac{T_k}{p_k}. \tag{3}$$

Bei der Berechnung der Konstanten a und b wird als Volumeneinheit das Volum einer bestimmten Menge des gegebenen Stoffs bei 0° (d. h. 273° abs.) und bei Atmosphärendruck angenommen. Für ein Mol eines beliebigen Stoffes beträgt diese Volumeneinheit 22410 ccm. Der Druck wird in Atmosphären gemessen.

---

[1]) van der Waals, Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes. Leipzig 1881.

[2]) Landolt, Börnstein, Roth, Physikalisch-chemische Tabellen. Berlin 1912. 4. Auflage, S. 439.

2. Für eine Temperatur von 0° (273° abs.) nimmt die Gleichung von van der Waals folgende Form an:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = 1.$$

Wir legen uns die Frage vor: wie gross wird das Volum eines gegebenen Stoffs werden, wenn der äussere Druck auf 0 sinkt?

Setzen wir in die obige Gleichung

$$p = 0,$$

so erhalten wir:

$$\frac{a}{V^2}(V - b) = 1. \qquad (4)$$

Im allgemeinen lässt die Gleichung von van der Waals die Möglichkeit von drei bestimmten Wurzeln für das gesuchte Volum zu. Von diesen drei möglichen Wurzeln können entweder alle drei reell sein, oder nur eine reell und die beiden andern imaginär. So auch im gegebenen Fall. Die eine Wurzel der Gleichung (4) ist gleich unendlich:

$$V_1 = \infty.$$

Die beiden andern Wurzeln lassen sich berechnen, und zwar aus:

$$V^2 - aV + ab = 0.$$

Daraus folgt:

$$V_2 = \frac{a}{2} + \sqrt{\frac{a^2}{4} - ab} \qquad (5)$$

und

$$V_3 = \frac{a}{2} - \sqrt{\frac{a^2}{4} - ab}\,. \qquad (6)$$

3. Wenden wir unsere Aufmerksamkeit der Bedeutung der beiden Wurzeln V_2 und V_3 zu, welche uns die Volumgrössen des untersuchten Stoffes bei der Temperatur 0° und beim Druck von 0 Atmosphären darstellen sollen. Reell werden diese Volume nur in dem Falle sein, wenn

$$\frac{a^2}{4} - ab > 0$$

oder

$$a(a - 4b) > 0.$$

Da nun a immer durch einen positiven Wert dargestellt wird, so wird die Bedingung der Realität der beiden Wurzeln der Gleichung (4) ausgedrückt durch die Ungleichheit:

$$a > 4b. \qquad (7)$$

Auf diese Weise können wir auf Grund der Kenntnis der fundamentalen Grössen a und b alle Stoffe in zwei Klassen teilen: in solche, welche bei 0° unter dem äussern Druck gleich Null nur ein reelles Volum einnehmen können, und zwar ein Volum, welches unendlich gross sein muss, — und in solche Stoffe, welche unter denselben Bedingungen drei reelle Volume einnehmen können, und zwar ausser dem unendlich grossen Volum noch die beiden andern Volume V_2 und V_3, welche aus den Gleichungen (5) und (6) berechnet werden können.

4. Wie eingangs erwähnt wurde, lassen sich die konstanten Grössen a und b aus den kritischen Temperaturen T_k und den kritischen Drucken p_k laut den Gleichungen (2) und (3) berechnen. Setzen wir in die Ungleichheit (7) die oben bezeichneten Werte von a und b ein, so erhalten wir:

$$\frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_k^2}{p_k} > \frac{4}{8 \cdot 273} \cdot \frac{T_k}{p_k}$$

$$T_k > \frac{32 \cdot 273}{27} .$$

Ersetzen wir die absolute Temperatur T_k durch die kritische Temperatur t_k in gewöhnlicher Skala, so erhalten wir

$$t_k + 273 > \frac{32 \cdot 273}{27}$$

oder

$$t_k > \frac{5 \cdot 273}{27}$$

$$t_k > 50{\cdot}56^{\circ}. \tag{8}$$

Es folgt daraus, dass alle Stoffe, deren kritische Temperatur unterhalb 50·56° C. liegt, bei 0° und unter dem Druck gleich Null nur ein reelles Volum besitzen (welches gleich ∞ sein muss); diejenigen Stoffe aber, deren kritische Temperatur oberhalb 50·56° C. liegt unter denselben Bedingungen drei reelle Volume aufweisen müssen: V_1, V_2 und V_3.

5. Welche physikalische Bedeutung wohnt diesen Grössen inne? Wir wollen zur Lösung dieser Frage den geometrischen Weg wählen. Berechnen wir aus der Gleichung (1) für einen beliebigen Stoff die Grössen p, welche der Temperatur $t = 0°$ und verschiedenen gewählten Volumen V entsprechen, so können wir die erhaltenen Zahlen in das Koordinatensystem $p - v$ eintragen. Wir erhalten dann für die Stoffe der ersten Kategorie (mit kritischer Temperatur

unterhalb 50·56°) die gewöhnliche Form der Kurve von van der Waals.

Als Beispiel für diese Berechnung wählen wir das Kohlendioxyd. Seine kritische Temperatur beträgt nach Amagat + 31·35°[1]). Folglich gehört dieser Stoff zur ersten Kategorie. Für $t = 0$ erhalten wir aus der Gleichung (1):

$$p = \frac{V(V - a) + ab}{V^2(V - b)}. \qquad (9)$$

Die Konstanten haben für CO_2 folgende Werte:

$$a = 0{\cdot}00719$$
$$b = 0{\cdot}001912$$ [2]).

Setzen wir diese Werte in die Gleichung (9) ein, so erhalten wir:

$$p = \frac{V(V - 0{\cdot}00719) + 0{\cdot}00001374}{V^2(V - 0{\cdot}001912)}.$$

Auf Grund der angegebenen Werte von a und b wurde nun die folgende Tabelle der zusammenhängenden Werte von V und p für das Kohlendioxyd bei 0° berechnet (vgl. Tabelle 1, S. 85). Dann wurde auf Grund der in der Tabelle 1 angegebenen Zahlen das Diagramm $p - v$ gezeichnet und zwar in den Grenzen von $V = 0$ bis $V = 0{\cdot}05$. Zwecks besserer Ausnutzung der Zeichenfläche wurden längs der Ordinatenachse die Kubikwurzeln der Drucke, $\sqrt[3]{p}$ aufgetragen und längs der Abszissenachse die entsprechenden Volume V (vgl. Fig. 1, S. 86).

Bekanntlich weist die der Gleichung (1) entsprechende van der Waalssche Kurve $p - v$ Maxima und Minima. In diesen Punkten ist

$$\frac{dp}{dV} = 0.$$

Differenzieren wir die Gleichung (1) nach V, erhalten wir für die Werte von V, welche dem Maximum oder dem Minimum von p entsprechen, eine Gleichung dritten Grades:

$$V^3 - 2a\,V^2 + 4ab\,V - 2ab^2 = 0. \qquad (10)$$

Die Form der Gleichung (10) beweist uns, dass es drei solcher Werte von V geben muss. Für das Kohlendioxyd z. B. erhalten wir folgende drei Volume: V_m, welche den Maximaldrucken, bezw. Mini-

[1]) Compt. rend. de l'Acad. des Sciences Paris **114**, 1093 (1892).

[2]) Landolt, Börnstein, Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, 4. Auflage, Berlin 1912, S. 444.

maldrucken dieses Gases bei 0° entsprechen, indem wir in die Gleichung (10) anstatt a und b ihre Zahlenwerte einsetzen:

Tabelle 1.
Kohlendioxyd $CO_2 : t = 0^\circ$. $a = 0{\cdot}00719$. $b = 0{\cdot}001912$.
Abhängigkeit des Drucks vom Volum nach der Gleichung von van der Waals.

V	p	V	p
0·001	− 8279	0·01	50·56
0·001457	**− 5576** (Maximum)	0·02	37·31
0·001912	± ∞	0·03	27·62
0·002	9543	0·05	17·92
0·003	119·4	0·08	11·68
0·0035	42·66	0·1	9·475
0·004	29·33	0·2	4·868
0·004097	**28·89** (Minimum)	0·3	3·275
0·005	33·55	0·5	1·979
0·006	44·83	0·8	1·242
0·007	49·76	1·0	0·9947
0·008	51·89	2·0	0·4987
0·008826	**52·01** (Maximum)	3·0	0·3328
0·0090	52·30	4·0	0·2497

$$V'_m = 0{\cdot}001457$$
$$V''_m = 0{\cdot}004097$$
$$V'''_m = 0{\cdot}008826.$$

Von diesen Werten für V_m ist der erste kleiner als die Grösse b in der Gleichung von van der Waals. Nun folgt aber aus der Gleichung (9):

$$p = \frac{1}{V-b} - \frac{a}{V^2}\,. \tag{9a}$$

Ist also $V < b$, so ist $p < 0$, d. h. für die Werte von V, welche kleiner sind, als die Grösse b, erhält man negative Drucke. So sind denn auch die zwei ersten errechneten p-Werte in der Tabelle 1 negativ.

Physikalisch lassen sich diese „negativen Drucke" folgendermassen deuten. Infolge der ausserordentlichen Verkleinerung des Volums sind die Moleküle des Stoffes in eine solche Nähe zueinander gerückt, dass ihre gegenseitige Anziehung die Bewegungsgrösse überwiegt, welche als Folge ihrer Zusammenstösse erscheint. Daher erweist der Stoff unter diesen Bedingungen einen Widerstand gegen seine Ausdehnung.

So sehen wir denn auch in der Fig. 1, dass kleinen Volumen negative Drucke entsprechen, deren absolute Grösse zunächst kleiner wird, bei einem Volum: $V = V'_m = 0{\cdot}001457$ ein Minimum erreicht und dann rasch wächst. Bei dem Wert des Volums: $V = b = 0{,}001912$ erreicht der Druck den Wert $p = -\infty$. Bei weiterer Volumvergrösserung geht der Druckwert plötzlich in $+\infty$ über, sinkt dann rasch herunter, indem er nun ständig positiv bleibt und erreicht den Minimalwert bei $V = V''_m = 0{\cdot}004097$. Dann steigt die Druckkurve etwas an und erreicht den Maximalwert in dem Punkt, dessen

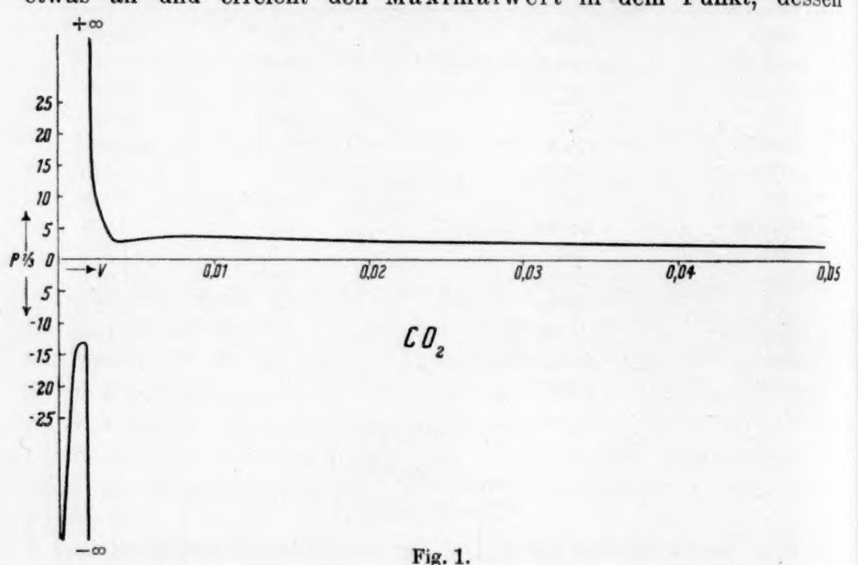


Fig. 1.

Ordinaten betragen: $V = V'''_m = 0{\cdot}008826$ und $p = 52{,}01$ Atm., worauf die Kurve langsam fällt und sich asymptotisch dem Nullwert nähert.

Dieser Abschnitt der Druck-Volumkurve ist in der Fig. 2, S. 87 in vergrössertem Massstab dargestellt: als Abszissen sind die Volume, als Ordinaten die Drucke (Werte von p) gezeichnet.

Die p-V-Kurve des Kohlendioxyds schneidet nicht die Abszissenachse.

6. Das Schwefeldioxyd gehört zur zweiten Stoffklasse, weil seine kritische Temperatur 157·26° beträgt[1]). Die Konstanten haben folgende Werte[2]): $a = 0{\cdot}01316$ $b = 0{\cdot}002486$.

[1]) M. Centnerszwer, Zeitschr. f. physik. Chemie **46**, 475 (1903).

[2]) Landolt, Börnstein, Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1912, S. 447.

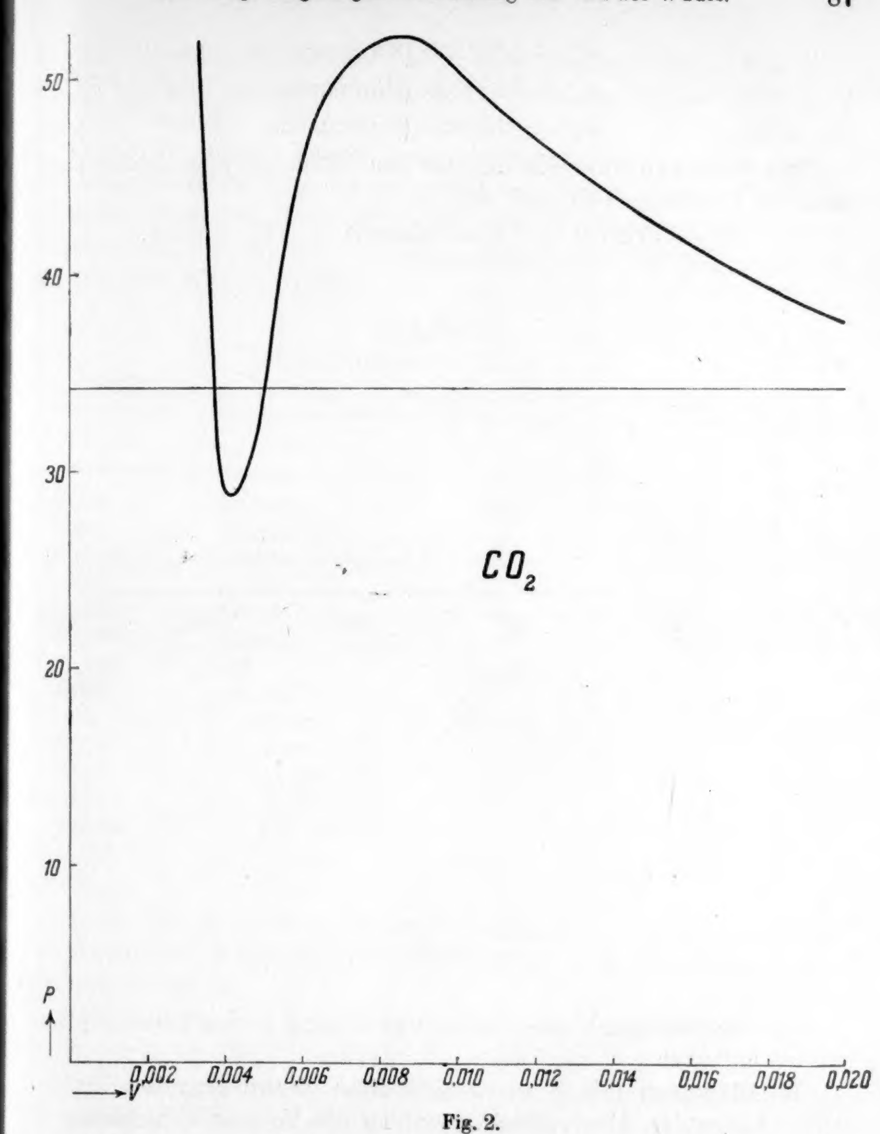


Fig. 2.

Die Gleichung (9) nimmt für das Schwefeldioxyd folgende Gestalt an:

$$p = \frac{V(V - 0{\cdot}01316) + 0{\cdot}00003272}{V^2(V - 0{\cdot}002486)}.$$

Für die Maxima und Minima der Drucke erhalten wir folgende Volumwerte:

$$V_m' = 0.001960 \text{ (Maximum)}$$
$$V_m'' = 0.004102 \text{ (Minimum)}$$
$$V_m''' = 0.02025 \text{ (Maximum)}.$$

Die Grenzvolume des SO_2 für den Nulldruck $p = 0$ berechnen sich aus Gleichungen (5) und (6):

$$V_1 = 0.003329 \qquad V_2 = 0.009831 \qquad V_3 = +\infty.$$

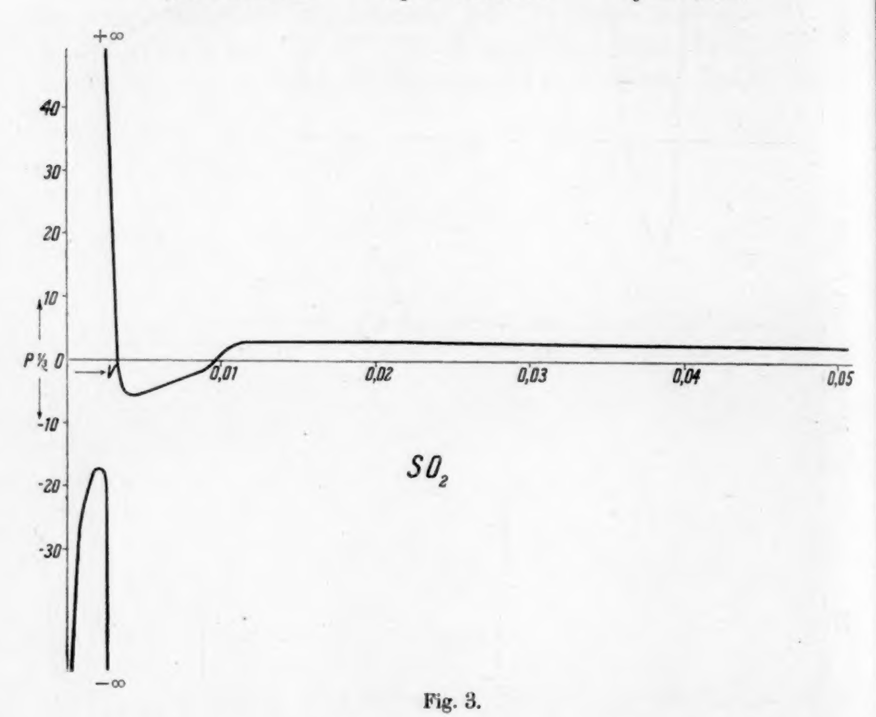


Fig. 3.

Die zugehörigen Werte von p und V sind in der folgenden Tabelle 2 enthalten.

Im Diagramm (Fig. 3, oben) sind diese Werte graphisch dargestellt. Längs der Abszissenachse wurden die Volume V aufgetragen, längs der Ordinatenachse die Kubikwurzeln der Drucke $\sqrt[3]{p}$. Zunächst sehen wir dasselbe Bild, wie beim Kohlendioxyd (vgl. Fig. 1). Den Volumwerten, welche kleiner sind als b ($V < 0.002486$) entsprechen negative Drucke. Das Maximum der negativen Kurve wird bei $p = -5325$ Atm. erreicht, worauf diese Kurve in $-\infty$ endet. Für den Volumwert $V = b$ schlägt der Druck in $+\infty$ um, fällt dann rasch

ab und schneidet die Abszissenachse zum erstenmal bei $V = V_1 =$ 0·003329. Dann werden die Drucke bei weiterem Steigen des Volums wiederum negativ, und beim Druck $p = -162{\cdot}9$ Atm. erreicht die Kurve ein Minimum. Darauf steigt die Druckkurve an und schneidet die Abszissenachse zum zweitenmal bei einem Volum $V = V_2 =$ 0·009831. Beim Druck von 24·18 Atm. erreicht die Druckkurve wieder ein Maximum, worauf sie dann ganz allmählich abfällt und sich asymptotisch dem Nullwert nähert.

Tabelle 2.

Schwefeldioxyd $SO_2 : t = 0°$.

$a = 0{\cdot}01316$. $b = 0{\cdot}002486$. $V_1 = 0{\cdot}003329$. $V_2 = 0{\cdot}009831$. $V_3 = \infty$.

V	p	V	p
0·0001	— 1316000	0·004102	— **162·9** (Minimum)
0·001	— 13840	0·005	— 128·5
0·001960	— **5325** (Maximum)	0·006	— 80·95
0·002	— 5350	0·007	— 43·40
0·0024	— 13910	0·008	— 24·25
0·00248	— 168500	0·009	— 8·943
0·002486	± ∞	0·009831	± 0
0·0025	+ 69390	0·01	+ 1·490
0·003	486·4	0·020253	**24·18** (Maximum)
0·0031	260·9	0·03	21·73
0·0032	116·2	0·05	15·79
0·0033	20·31	0·08	10·47
0·003329	± 0	0·1	8·939
0·00333	— 1·069	1·0	0·9895
0·004	— 161·8		

In der Fig. 4, S. 90 ist dieser Abschnitt im vergrösserten Massstab gezeichnet, wobei auf der Ordinatenachse direkt die Druckwerte p eingetragen wurden.

Die Druckkurve des Schwefeldioxyds schneidet die Abszissenachse in zwei Punkten: $V_1 = 0{\cdot}003329$ und $V_2 = 0{\cdot}009831$.

7. Chlorwasserstoff befindet sich fast an der Grenze zwischen den beiden Stoffklassen und bietet daher ein besonderes Interesse. Seine kritische Temperatur beträgt nach den neueren Versuchen von Dorsman[1]) 51·0°, sein kritischer Druck ist gleich 81·5 Atm.[2]).

$$a = 0{\cdot}00729; \qquad b = 0{\cdot}001821.$$

[1]) Dissertation, Amsterdam 1908.

[2]) Landolf, Börnstein, Roth, Physikalisch-chemische Tabellen, Berlin 1912, S. 443.

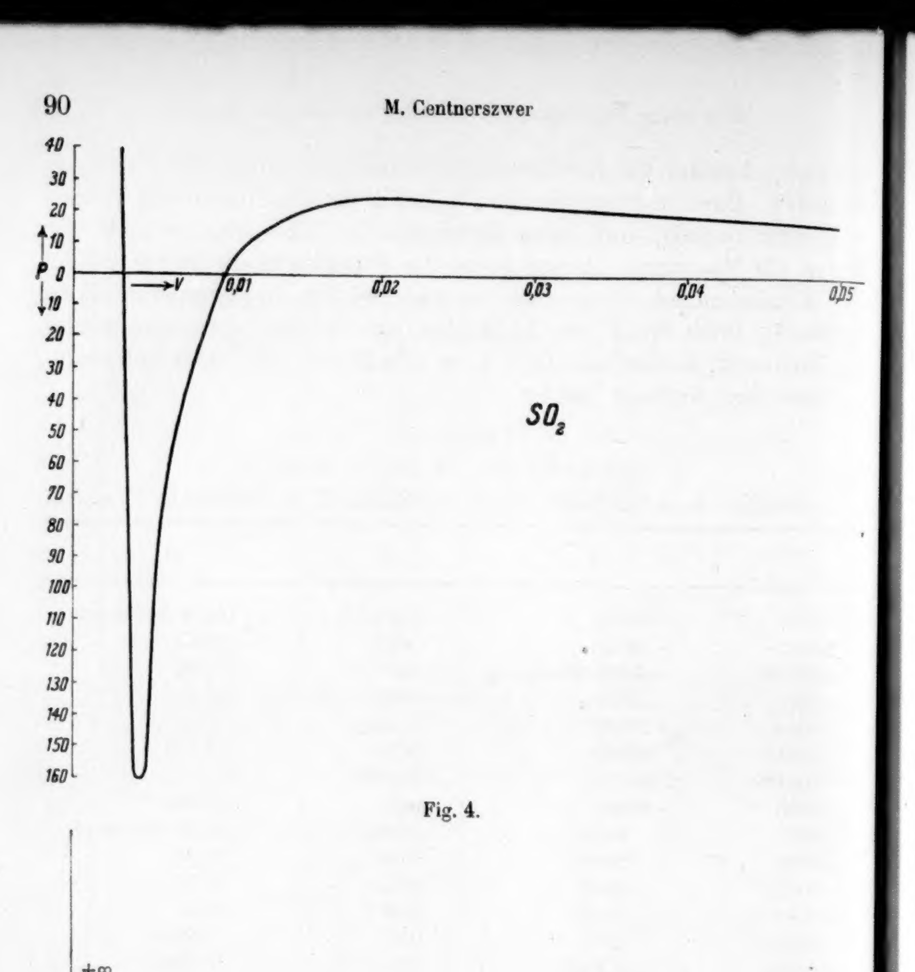

40
30
20
10
P 0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
V
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05
SO_2

Fig. 4.

Fig. 5.

Aus der Gleichung (9) erhalten wir:

$$p = \frac{V(V - 0{\cdot}00729) + 0{\cdot}00001328}{V^2(V - 0{\cdot}001821)}.$$

Gleichung (10) liefert uns die Volumwerte, welche den Maxima und Minima der Drucke entsprechen:

$V'_m = 0{\cdot}001372$ $p'_m = -6\,100$ (Maximum)

$V''_m = 0{\cdot}003641$ $p''_m = -0{\cdot}4559$ (Minimum)

$V'''_m = 0{\cdot}009567$ $p'''_m = +49{\cdot}45$ (Maximum).

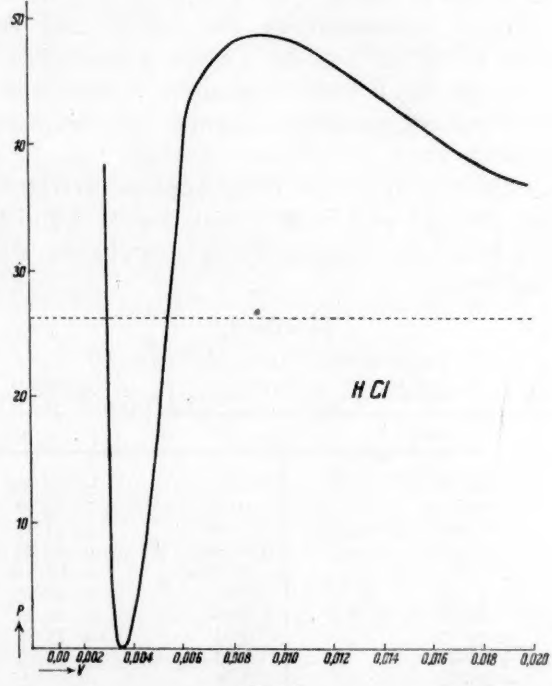


Fig. 6.

Der erste Maximaldruck ist negativ, ebenso wie beim Kohlendioxyd und beim Schwefeldioxyd. Der zweite Druck, p''_m, welcher einem Minimum der Druckkurve entspricht, fällt praktisch mit dem Nullwert zusammen. Mit anderen Worten berührt die Druckkurve in diesem Punkt die Abszissenachse (vgl. Fig. 5 und 6). Das diesem Minimalwert entsprechende Volum V''_m beträgt das doppelte der Grösse b in der Gleichung von van der Waals. Der dritte Druck-

wert p_m''' entspricht wieder einem Maximum der Druckkurve und ist positiv.

Die Grenzvolume des Chlorwasserstoffes, welche dem Nulldruck ($p = 0$) entsprechen, lassen sich gleichfalls aus den Gleichungen (5) und (6) berechnen:

$$V_1 = 0{\cdot}003757;\quad V_2 = 0{\cdot}003533;\quad V_3 = +\infty.$$

Die beiden ersten Grössen V_1 und V_2 fallen sehr nahe zusammen und sind nur wenig von dem Doppelwert der Konstante b verschieden. Letzterer beträgt:

$$2b = 0{\cdot}003642.$$

Der allgemeine Zusammenhang der Volume und Drucke beim Chlorwasserstoff bei 0° ist aus der Tabelle 3 ersichtlich und in den Diagrammen in den Fig. 5 und 6 graphisch veranschaulicht, welche auf derselben Grundlage gezeichnet wurden, wie die Diagramme des CO_2 und des SO_2.

Die Druckkurve eines Stoffes, dessen kritische Temperatur bei der Grenze von 50·56° liegt, berührt bei 0° die Abszissenachse bloss in einem Punkt, welcher dem Volum $V = 2b$ entspricht.

Tabelle 3.

Chlorwasserstoff, $HCl: t = 0°$.

$a = 0{\cdot}00729$. $b = 0{\cdot}001821$. $V_1 = 0{\cdot}003533$. $V_2 = 0{\cdot}003757$. $V_3 = +\infty$.

V	p	V	p
0·0005	− 29917	0·004	+ 3·298
0·001	− 8508	0·006	+ 36·79
0·001372	− **6100** (Maximum)	0·008	+ 47·93
0·0015	− 6355	0·009	+ 49·30
0·0016	− 7372	0·009567	+ **49·45** (Maximum)
0·0017	− 10786	0·01	+ 49·36
0·0018	− 49868	0·02	+ 36·78
0·001821	∓ ∞	0·04	+ 21·64
0·002	+ 3764	0·06	+ 15·16
0·003	+ 38·17	0·08	+ 11·65
0·003533	± 0	0·10	+ 9·456
0·003641	− **0·456** (Minimum)	1·0	+ 0·9945
0·003757	∓ 0		

8. Die „Grenztemperatur". Es wurde oben gezeigt, dass bei 0° reelle Grenzvolume nur für diejenigen Stoffe erhalten werden können, deren kritische Temperaturen oberhalb 50·56° liegen. Dieses gilt jedoch nur für die Temperatur von 0° (gew. Skala). Bei anderen Temperaturen, welche höher oder auch niedriger sind, werden die Verhältnisse anders.

Es lässt sich unschwer nachweisen, dass für jeden Stoff eine „Grenztemperatur“ existiert, unterhalb deren der Stoff beim Nulldruck kein reelles Volum besitzt, ausser dem unendlich grossen Volum. Wir können diese „Grenztemperatur“ aus der Grundgleichung (1) berechnen, wenn wir darin $p = 0$ setzen. Wir erhalten dann:

$$\frac{a}{V^2}(V-b) = 1 + \alpha t$$

$$V^2(1+\alpha t) - aV + ab = 0$$

$$V = \frac{1}{2(1+\alpha t)}\left\{a \pm \sqrt{a^2 - 4ab - 4ab\alpha t}\right\}.$$

Damit die Wurzeln V reell werden, gilt die Bedingung:

$$a > 4b(1+\alpha t).$$

Bezeichnen wir die gesuchte „Grenztemperatur“ in absoluter Zählung mit T_0, und ersetzen wir a und b durch ihre Werte aus den Gleichungen (2) und (3), so erhalten wir:

$$\frac{27}{64 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_k^2}{p_k} > \frac{4}{8 \cdot 273^2} \cdot \frac{T_k \cdot T_0}{p_k}.$$

Daraus folgt für die Grenztemperatur der Ausdruck:

$$T_0 = \frac{27}{32} T_k = 0{\cdot}8439\ T_k. \tag{11}$$

Wir erhalten daraus folgende Zahlen:

für CO_2: $T_0 = 256{\cdot}8^\circ$ abs. $(-16{\cdot}2^\circ$ C.)
für SO_2: $T_0 = 362{\cdot}0^\circ$ abs. $(+89{\cdot}0^\circ$ C.)
für HCl: $T_0 = 273{\cdot}4^\circ$ abs. $(+\ 0{\cdot}4^\circ$ C.).

Aus der Gleichung (1) folgt für p der allgemeine Ausdruck:

$$p = \frac{1+\alpha t}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \tag{12}$$

Bei der Grenztemperatur T_0 $(t = t_0)$

$$a = 4b(1+\alpha t_0)$$

folglich:

$$p = (1+\alpha t_0)\left(\frac{1}{V-b} - \frac{4b}{V^2}\right). \tag{13}$$

Für $p = 0$ und $t = t_0$ erhalten wir:

$$V_1 = V_2 = 2b,$$

d. h. bei der Grenztemperatur fallen die beiden Grenzvolume des Stoffes, welche dem Nulldruck entsprechen, zusammen und sind gleich dem doppelten Wert der Konstante b.

Für die Maxima und Minima erhalten wir aus der Gleichung (12):

$$\frac{dp}{dV} = (1+\alpha t)\left(-\frac{1}{(V-b)^2} + \frac{8b}{V^3}\right) = 0.$$

$$(V-2b)(V^2 - 6bV + 4b^2) = 0,$$

woraus folgende V-Werte sich ergeben:

$$V'_m = 0{\cdot}764b \text{ (Maximum)}$$
$$V''_m = 2b \text{ (Minimum)}$$
$$V'''_m = 5{\cdot}236b \text{ (Maximum).}$$

Die zweite Wurzel der Gleichung fällt, wie zu erwarten war, mit dem Grenzvolum V_1 beim Nulldruck.

Die den obigen Volumen entsprechenden Druckwerte erhalten wir aus der Gleichung (13), indem wir einsetzen:

$$t_0 = T_0 - 273 = \frac{27}{32}T_k - 273$$

$$p_m = \frac{27}{32\cdot 273}T_k\left(\frac{1}{V-b} - \frac{4b}{V^2}\right)$$

und unter Berücksichtigung der Gleichung (3):

$$p_m = \frac{27}{4}bp_k\left(\frac{1}{V-b} - \frac{4b}{V^2}\right).$$

Indem wir weiter in den Ausdruck für p_m folgeweise die Werte V'_m, V''_m und V'''_m einsetzen, erhalten wir:

$$p'_m = -74{\cdot}84\, p_k \text{ (Maximum)}$$
$$p''_m = \pm 0 \text{ (Minimum)}$$
$$p'''_m = +0{\cdot}6081\, p_k \text{ (Maximum).}$$

Die kritischen Drucke der Mehrzahl der Stoffe sind in den Grenzen von 20 bis 100 Atmosphären enthalten. Daraus folgt, dass die Maximal- und Minimaldrucke aller Stoffe bei der Grenztemperatur in folgenden Grenzen eingeschlossen sein müssen:

$$-1496{\cdot}8 \text{ Atm.} > p'_m > -7484 \text{ Atm.}$$
$$12{\cdot}162 \text{ Atm.} < p'''_m < 60{\cdot}81 \text{ Atm.}$$

9. Die „Grenzdichte“ und das „molekulare Grenzvolum“.

In allen früheren Rechnungen haben wir als Einheit des Volums das Volum eines Mols der Substanz bei 0° und unter dem Normaldruck einer Atmosphäre angenommen. Wir können dieses Volum V_0, welches die Masse $\frac{M}{22410}$ Gramm des Stoffes einnimmt (wo M das

Molekulargewicht bedeutet), aus der Gleichung (1) berechnen. Setzen wir darin

$$t = 0^o,$$

so erhalten wir:

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = 1$$

oder:

$$V^2(pV - 1) + V(a - bpV) - ab = 0.$$

Bezeichnen wir:

$$pV = r,$$

so erhalten wir für die gebrauchte Volumeinheit des Stoffes folgenden Ausdruck:

$$V_0^2(r - 1) + V_0(a - br) - ab = 0.$$

$$V_0 = \frac{1}{2(r-1)}\left(br - a \pm \sqrt{(a + br)^2 - 4ab}\right). \tag{14}$$

Die Grösse r in der Gleichung (14) berechnen wir, wenn wir in der Gleichung (9a) $V = 1$ setzen:

$$r = \frac{1}{1-b} - a. \tag{15}$$

Dann können wir aus den Gleichungen (5) und (6) die Grenzdichten eines beliebigen Stoffes bei $t = 0^0$ und $p = 0$ Atm. berechnen. Bezeichnen wir die „Grenzdichte" durch δ, so gilt für δ folgende Beziehung:

$$\delta_1 = \frac{M}{22410 V_2 \cdot V_0} \tag{16}$$

$$\delta_2 = \frac{M}{22410 V_3 \cdot V_0}. \tag{17}$$

Für die molekularen „Grenzvolume" φ ergeben sich daraus folgende Definitionen:

$$\varphi_1 = 22410\, V_2 \cdot V_0 \text{ ccm} \tag{18}$$

$$\varphi_2 = 22410\, V_3 \cdot V_0 \text{ ccm}. \tag{19}$$

10. Als Beispiele führen wir in der Tabelle 4 für einige Stoffe folgende Werte an:

1. die kritischen Temperaturen t_k;
2. die Grenztemperaturen t_0, berechnet nach Gleichung (11);
3. die Grenzvolume V_2 und V_3, berechnet nach Gleichungen (5) und (6);
4. die Grenzdichten δ_1 und δ_2, berechnet aus Gleichungen (16) und (17);
5. die molekularen Grenzvolume φ_1 und φ_2, berechnet laut Gleichungen (18) und (19).

Tabelle 4.

Zusammenstellung einiger charakteristischer Grenzwerte für einige Stoffe.

Bezeichnung	Formel	t_k	t_0	V_2	V_3	δ_1	δ_2	φ_1	φ_2
Acetylen	C_2H_2	37·05°	— 11·4°	imaginär					
Äthan	C_2H_6	34·0°	—13·98°	imaginär					
Äthylacetat	$CH_3 \cdot CO_2(C_2H_5)$	250·1°	168·4°	0·03296	0·007795	0·1191	0·5039	738·6	174·7
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	237·5°	157·8°	0·01973	0·00485	0·1311	0·5337	442·2	108·6
Acetonitril	$CH_3 \cdot CN$	270·2°	185·4°	0·02865	0·006375	0·06386	0·2871	642·1	142·9
Acetanhydrid	$(CH_3 \cdot CO)_2O$	296°	207·1°	0·03285	0·00681	0·1386	0·6685	736·2	152·6
Äthyläther	$(C_2H_5)_2O$	193·8°	121·0°	0·02692	0·007725	0·1227	0·4275	603·3	173·1
Äthylalkohol	$C_2H_5 \cdot OH$	243·1°	162·4°	0·01958	0·00437	0·1048	0·4698	438·7	97·92
Äthylamin	$C_2H_5 \cdot NH_2$	177·0°	106·7°	0·01328	0·004079	0·1512	0·4922	297·2	91·41
Äthylbenzol	$C_6H_5 \cdot C_2H_5$	346·4°	249·6°	0·04821	0·00880	0·09813	0·5375	1080	197·2

Zusammenfassung.

Es ist gezeigt worden:

1. dass jedem Stoff beim Nulldruck drei Volume eigen sind, von denen eins gleich ∞ und die anderen entweder beide reell oder beide imaginär sind;

2. dass jeder Stoff eine eigene „Grenztemperatur“ aufweist, bei welcher die Druckkurve die Abszissenachse in einem Punkt berührt;

3. dass jeder Stoff oberhalb der „Grenztemperatur“ beim Nulldruck nur ein reelles Volum besitzt, unterhalb der „Grenztemperatur“ deren drei;

4. dass Volume, welche kleiner sind, als die Konstante b von van der Waals, nur bei negativen Drucken denkbar sind.

Ausserdem sind die sich aus der van der Waalsschen Gleichung ergebenden Folgerungen an drei Beispielen genau untersucht worden, und zwar an CO_2, SO_2 und HCl, und eine Zusammenstellung der für die Grenztemperaturen charakteristischen Grössen ist für eine Anzahl von Stoffen gegeben worden.

Riga, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Lettlands.

Zur Theorie der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf.

Von

G. Bakker.

(Eingegangen am 9. 9. 23.)

In dem letzten Paragraphen meiner Arbeit „Theorie der Kapillarschicht einer Flüssigkeit in Berührung mit ihrem gesättigten Dampf“[1]) wird auf verschiedene Weisen versucht, die Dicke der Kapillarschicht zu schätzen oder zu berechnen. Auf S. 38 gab ich für diese Grösse bei tiefen Temperaturen:

$$\zeta = \frac{10\,H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2} \tag{1}$$

wo a den Koeffizient in dem Ausdruck $a\varrho^2$ für die Kohäsion einer homogenen Phase darstellt; H bedeutet die Oberflächenspannung, während ϱ_1 und ϱ_2 die Dichte der Flüssigkeit bzw. des Dampfes darstellen. Da die Kapillarschicht als eine kontinuierliche Übergangsschicht zwischen zwei homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) betrachtet wird, ist es natürlich nicht möglich, ihre Dicke vollkommen scharf zu bestimmen. Darum bemerkte ich a. a. O., dass wir den Koeffizient im Zähler von (1) nicht als eine genau bestimmbare Zahl auffassen dürfen. Es wird darauf ankommen, ob man bei tiefen Temperaturen auf die Dampfseite einen grösseren oder kleineren Wert legt. Jedenfalls ist die Zahl 10 ein Minimumwert. Den Koeffizient in (1) will ich darum etwas näher betrachten. Mit Hilfe des stetig ausgebreiteten Agens der klassischen Theorie und unter Benutzung der Potentialfunktion:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 10 (1923).

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}\text{[1]} \tag{2}$$

wurde für die Dicke der Kapillarschicht gefunden:

$$\zeta = \frac{5a\lambda^2(\varrho_1-\varrho_2)^2}{2H}. \tag{3}$$

Da nun λ nicht leicht unmittelbar berechnet werden kann, habe ich versucht, den Wert des Quotienten $\frac{\zeta}{\lambda}$ zu schätzen. Ich konnte nachher λ eliminieren.

Für die Oberflächenspannung fand ich unter Benutzung von (2) den Ausdruck:

$$H = \pi f\lambda^2(\varrho_1-\varrho_2)\int_0^\zeta (h-\zeta-\lambda)e^{\frac{h-\zeta}{\lambda}}\frac{d\varrho}{dh}\,dh, \tag{4}$$

wo h die Schichttiefe des betrachteten Punktes darstellt[2]).

Der Koeffizient von $\frac{d\varrho}{dh}$ unter dem Integralzeichen ist immer negativ, während der Differentialquotient von

$$(\lambda+\zeta-h)e^{\frac{h-\zeta}{\lambda}}$$

zwischen $h=0$ und $h=\zeta$ immer positiv ist. Weiter ist:

$$-\int_0^\zeta\frac{d\varrho}{dh}\,dh = \varrho_1-\varrho_2.$$

---

[1]) Wie man für einen gegebenen Zustand f und also auch λ berechnen kann, habe ich in der Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 353 (1905) gezeigt. Für Wasser bei $T = 0{\cdot}844\ T_k$ fand ich $f = 7{\cdot}5\cdot10^{23}$ und für Äther bei derselben reduzierten Temperatur $f = 1{\cdot}5\cdot10^{23}$. Weiter ist $a = 2\pi f\lambda^2$, wo a den Koeffizient in der Zustandsgleichung $p = Tf(v) - a\varrho^2$ darstellt. $\left(\varrho = \frac{1}{v}\right)$. Man kann also auch λ berechnen. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **86**, 147 (1913).

[2]) Wir denken uns die Kapillarschicht begrenzt durch zwei parallelen Ebenen. Zwischen diesen Ebenen sollen nun die inhomogenen Verhältnisse hervortreten. Die Entfernung eines Punktes in der Kapillarschicht von der „Grenzfläche" an der Flüssigkeitsseite wollen wir die Schichttiefe des betrachteten Punktes nennen. Man würde auch eine dieser Grenzfläche parallele Ebene in der Flüssigkeit benutzen können; denn in der Flüssigkeit gibt es keinen Gradient der Dichte; die Flüssigkeit würde also nichts zu dem Wert des Integrals von (4) beitragen. Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **36**, 689 (1901), Formel (21). In dieser Formel ist die Dicke der Kapillarschicht durch h_1 dargestellt. In später publizierten Arbeiten habe ich statt h_1 den Buchstaben ζ benutzt.

Man findet also leicht:

$$H < \pi f \lambda^3 (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

oder da, bei Benutzung der Potentialfunktion (2), $2\pi f \lambda^2 = a$ den Koeffizient in dem Ausdruck für die Kohäsion darstellt (vgl. Fussnote 1, S. 98 oben):

$$H < \frac{1}{2} a \lambda (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

oder nach (3):

$$\frac{5}{2} \frac{a \lambda^2 (\varrho_1 - \varrho_2)^2}{\zeta} < \frac{1}{2} a \lambda (\varrho_1 - \varrho_2)^2$$

oder

$$\zeta > 5 \lambda. \qquad (5)$$

Folgenderweise habe ich nun etwas näheres über den Wert von $\frac{\zeta}{\lambda}$ gewonnen.

Ist $\overline{\frac{d\varrho}{dh}}$ ein Mittelwert, so lässt sich nämlich (4) wie folgt schreiben:

$$H = \pi f \lambda^3 (\varrho_1 - \varrho_2) \left\{ 2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}} \right\} \left[-\overline{\frac{d\varrho}{dh}} \right]. \qquad (6)$$

Berechnen wir nun den Wert des Ausdrucks:

$$2\lambda - (2\lambda + \zeta) e^{-\frac{\zeta}{\lambda}}$$

für $\zeta = 5\lambda,\ 6\lambda,\ 7\lambda$, so finden wir: $1{\cdot}94\,\lambda$, $1{\cdot}98\,\lambda$ bzw. $1{\cdot}99\,\lambda$.

Der Ausdruck für H (die Oberflächenspannung) ändert sich also zwischen $\zeta = 6\lambda$ und 7λ fast nicht. Da nun ζ nichts anderes ist als diejenige Dicke der Übergangsschicht, innerhalb deren die inhomogenen Verhältnisse hervortreten, so können wir also für die Dicke der Kapillarschicht sehr gut $\zeta = 6\lambda$ bis $6{\cdot}5\,\lambda$ wählen.

Zu einer Strecke gleicher Grössenordnung gelangt man, wenn man z. B. das Potential im Innern des homogenen Agens bei konstanter Dichte berechnet [1]).

Zerteilen wir hierzu den Raum rings um den betrachteten Punkt in kugelschalenförmige Schichten mit einer Dicke λ, so sind die Radien dieser Schalen nach obigem bzw. λ, 2λ, 3λ usw.; die Beiträge dieser Kugelschalen zum Wert des Potentials verhalten sich kraft (2) wie:

$$e^{-1},\quad 2e^{-2},\quad 3e^{-3} \text{ usw.},$$

d. h. wie die Zahlen:

367·88, 270·68, 149·34, 63·26, 33·04, 14·87, 6·35, 2·68 usw.

[1]) Also für einen Punkt im Innern der Flüssigkeit oder des Dampfes.

Bei Benutzung von 1, 2, 3 bzw. 7 solcher kugelschalenförmigen Schichten bringen wir also Quantitäten potentieller Energie in Rechnung, die sich verhalten wie:

367·88, 638·56, 787·90, 851·06, 884·2, 899·07, 905·42.

Praktisch brauchen wir also nicht weiter zu gehen als bis sechs Schichten mit Dicke λ [1]). In meiner letzten Arbeit habe ich für die Dicke ζ der Kapillarschicht $\zeta = 5\lambda$ genommen, beachtend dass die Kapillarschicht bei tiefen Temperaturen an der Dampfseite sehr winzig ist. Es ist aber richtiger im allgemeinen und allerdings bei höheren Temperaturen im Zusammenhang mit der Ungleichung (5), und wenn wir beachten, dass die Dicke der Kapillarschicht etwas grösser ist als die Wirkungssphäre für ζ den Wert $\zeta = 6\lambda$ bis $6{\cdot}5\lambda$ zu wählen. Auch in Zusammenhang mit meinen thermodynamischen Betrachtungen über die Dicke der Kapillarschicht ist es im Hinblick auf eine Vergleichung der Ergebnisse der thermodynamischen Methode einerseits und der Resultate des stetig ausgebreiteten Agens andererseits bequemer die Dampfseite nicht zu vernachlässigen, denn bei meiner thermodynamischen Betrachtung habe ich immer auf einer bestimmten Weise die Grenzflächen der Kapillarschicht festgelegt. Wir konstruierten nämlich in der Kapillarschicht eine Fläche konstanter Dichte, eine Fläche also, die durch Punkte geht, wo die mittlere Dichte nach der Zeit denselben Wert hat [2]). Weiter wurde diese Fläche so gelegt, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf) bis zu der besagten Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Ich habe die hier definierte Fläche Teilfläche genannt. Wir können das zum Ausdruck bringen, indem wir sagen: die Kapillarschicht hat sich aus den homogenen Phasen von Flüssigkeit und Dampf ohne Änderung des Gesamtvolumens gebildet.

Wählen wir die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleiche Abstände von der Teilfläche, so wird die mittlere Dichte der Kapillarschicht (ebene) die halbe Summe der Dichte von Flüssigkeit und Dampf. Ist ϱ diese mittlere Dichte und stellen ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten von Flüssigkeit bzw. Dampf dar, so wird also:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 90 (1915). Ich fand λ = etwa $0{\cdot}4\, l_1$, wo l_1 den mittleren Abstand zwischen zwei Molekeln der Flüssigkeit darstellt. (Vgl. die eingehende Besprechung meiner Arbeiten durch van Laar in „Chemisch Weekblad" **15** (1918) und **16** (1919).

[2]) Diese Fläche ist deshalb eine Niveaufläche.

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$$

und für das spez. Volumen der Kapillarschicht erhalten wir:

$$v = \frac{2 v_1 v_2}{v_1 + v_2}.$$

Wir betrachten also die Sache, als ob die Kapillarschicht geformt wird aus zwei gleichdicken Molekelschichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so dass diese Schichten gerade die Kapillarschicht ausfüllen können[1]. Meine thermodynamischen Relationen fussen hierauf und bei Vergleichung der Ergebnisse beider besagten Methoden ist es also nicht gestattet, bei tiefen Temperaturen die Dampfseite zu vernachlässigen. Will man zum Ausdruck bringen, dass der Dampf in diesem Falle von geringer Wichtigkeit ist, so kann man natürlich die gefundene Dicke ζ halbieren; $\frac{1}{2}\zeta$ ist nun die Stärke der Schicht, die die Flüssigkeit „zur Bildung der Kapillarschicht beigetragen hat". Mit $\zeta = 6\lambda$ bzw. $6{\cdot}5\lambda$ erhalten wir durch Substitution in (3) als Koeffizient im Zähler von (1) (statt 10): 14·4 bzw. 16·9. Als einen mittleren Wert nehmen wir:

$$\zeta = \frac{16 H}{a(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\text{ [2]}. \tag{7}$$

Auf ganz andere Weise, freilich angenähert, fanden wir durch eine elementare Betrachtung:

$$H = \frac{1}{2} a \zeta \left(\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}\right)^2 \text{ [3]} \tag{8}$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt.

Aus (7) und (8) folgt:

$$\mathfrak{N} = \sqrt{8} = 2{\cdot}8.$$

Wir sind deshalb in genügender Übereinstimmung mit dem a. a. O. gefundenen Wert von $\mathfrak{N}$. Wir fanden nämlich für Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes

$$\mathfrak{N} = 2 \text{ bis } 3\text{ [4]}.$$

---

[1] Diese Auffassung bleibt möglich, selbst wenn die Kapillarschicht aus einer einzelnen Doppelschicht besteht. Unsere Festsetzungen haben nicht im geringsten Einfluss auf den Wert der Kapillarspannung.

[2] Diese Formel habe ich in meinen Arbeiten gewöhnlich benutzt.

[3] Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 40 (1923).

[4] A. a. O. S. 41.

Da ich mich in meiner letzten (zusammenfassenden) Arbeit natürlich sehr beschränken musste, wurde meine Theorie des Siedens nicht besprochen. Diese Theorie hätte anknüpfen müssen an meine Betrachtungen über kleine Flüssigkeitströpfchen und Dampfblasen[1]. Ich publizierte meinen Artikel unter dem Titel: „Die gekrümmte Kapillarschicht und die Theorie des Siedens"[2]. Als Hauptergebnis wurde gefunden, dass das Sieden einer Flüssigkeit an Differenzen zwischen den Temperaturen in den verschiedenen Punkten der Masse gebunden ist. Da aber immer die Masse des Dampfes, welche sich als Dampfblasen in der Flüssigkeit entwickelt, gering ist in bezug auf die Gesamtmasse der Flüssigkeit kann die mittlere Temperatur der siedenden Masse zufolge der höheren Temperatur der Dampfblasen nur unbedeutend steigen. Wenn wir die Temperaturen der Flüssigkeit von Punkt zu Punkt messen könnten, würden wir überall Temperaturdifferenzen finden[3].

Könnten wir eine Flüssigkeit derart erhitzen, dass in jedem Augenblick die Temperatur in allen Punkten ihrer Masse genau dieselbe wäre, so würde die Flüssigkeit niemals sieden, aber eine Maximaltemperatur erreichen, um sich bei dieser Temperatur plötzlich durch die ganze Masse explosionsartig in Dampf zu verwandeln. Das wäre die bekannte Erscheinung des Siedeverzugs in ihrer meist auffallenden Gestalt. Bei einem Siedepunkt von 0° berechnete ich für diese theoretische Maximaltemperatur bei Wasser 290°.

In § 8 meiner letzten Arbeit wurden einige thermodynamische Betrachtungen über die gekrümmte und ebene Kapillarschicht gegeben. Wenn v das Volumen der Kapillarschicht und v_1 bzw. v_2 die Volumina der Flüssigkeit bzw. des Dampfes[4], die die Kapillarschicht begrenzen, so führte ich die Grösse:

$$w = \frac{2 v_1 v_2}{v_2 - v_1} - v \frac{v_1 + v_2}{v_2 - v_1}$$

ein[5]. Stellen nun weiter ε, η und s die Energie, die Entropie bzw. die Oberfläche der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar, so gab die Differentiation von (20) (a. a. O. S. 32):

---

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 30 § 7 (1923).

[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **59**, 218 (1907).

[3] A. a. O. S. 238.

[4] Jedesmal pro Masseeinheit.

[5] Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 368 (1915) und **73**, 663 (1910). Durch ein Versehen ist in meiner letzten Arbeit die Bedeutung von w nicht angegeben.

$$d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = Hv\left\{\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t}\right\} dt + Hv\left\{\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right\} dR\text{[1]}. \quad (9)$$

Ich bemerkte nun a. a. O., dass sich abgesondert die folgende Relation zeigen lässt:

$$Hv\left\{\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right\} = v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R} - v\frac{\partial p_T}{\partial R}\text{[2]}, \quad (10)$$

wo H die Oberflächenspannung darstellt. Da wir nun fanden:

$$v_3 = v \quad \text{und} \quad p_3 = p_T$$

wird die rechte Seite und also auch die linke Seite von (10) Null. Indessen habe ich den direkten Beweis von (10) niemals publiziert, denn ich erhielt (10) durch Vergleichung der Relation:[3]

$$\begin{aligned} d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = & \left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) dt - v\frac{\partial p_T}{\partial t} dt \\ & + \frac{1}{2}\left(v_1 \frac{\partial p_1}{\partial t} + v_2 \frac{\partial p_2}{\partial t}\right) dt - v\frac{\partial p_T}{\partial R} dR \\ & + \frac{1}{2}\left(v_1 \frac{\partial p_1}{\partial R} + v_2 \frac{\partial p_2}{\partial R}\right) dR \end{aligned}$$

einerseits mit der Relation (9), andererseits unter Beachtung, dass bei isothermischer Änderung:

$$v_1 \partial p_1 = v_2 \partial p_2 = v_3 \partial p_3$$

d. h.:

$$\left. v_1 \frac{\partial p_1}{\partial R} = v_2 \frac{\partial p_2}{\partial R} = v_3 \frac{\partial p_3}{\partial R}\,. \right\} \quad (11)$$

Ich will darum hier den direkten Beweis für die Relation (10) geben. Stellen p_1, p_2 den Druck in der Flüssigkeit bzw. in dem Dampf dar und ist p_N der mittleren Druck in der Kapillarschicht in einer Richtung senkrecht zu den Niveauflächen und bedeuten ϱ_1, ϱ_2 und

---

[1]) A. a. O. Formel (23), S. 33.

[2]) Die Differentialquotienten sind alle partiell; v_3 und p_3 beziehen sich auf denjenigen Punkt des labilen Teils der theoretischen Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat als der für die homogenen Phasen, die die Kapillarschicht begrenzen.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 143 (1912).

ϱ die Dichte der Flüssigkeit, des Dampfes bzw. die mittlere Dichte der Kapillarschicht, so ist:

$$\frac{\frac{p_1+p_2}{2}-p_N}{p_1-p_2}=\frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}-\varrho}{\varrho_1-\varrho_2}.$$

Im Zusammenhang mit den Relationen:

$$HS=(p_N-p_T)\,v\ ^{1)}$$

und

$$p_1-p_2=\frac{2H}{R}$$

erhält man:

$$\frac{\frac{p_1+p_2}{2}-p_T}{p_1-p_2}-\frac{\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}-\varrho}{\varrho_1-\varrho_2}=\frac{SR}{2v}. \qquad (12)$$

Nun ist

$$\left.\begin{aligned} w&=\frac{2v_1v_2}{v_2-v_1}-v\,\frac{v_1+v_2}{v_2-v_1}=\frac{2}{\varrho_1-\varrho_2}-v\,\frac{\varrho_1+\varrho_2}{\varrho_1-\varrho_2}\\ &\text{oder}\\ \frac{w}{v}&=\frac{2\varrho-(\varrho_1+\varrho_2)}{\varrho_1-\varrho_2}\end{aligned}\right\} \qquad (12\text{a})$$

also nach (12):

$$\frac{s}{v}=\frac{1}{R}\,\frac{p_1+p_2}{p_1-p_2}-\frac{2p_T}{R(p_1-p_2)}+\frac{1}{R}\,\frac{w}{v}.$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial\frac{s}{v}}{\partial R}-\frac{1}{R}\,\frac{\partial\frac{w}{v}}{\partial R}=\frac{1}{R}\,\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{p_1+p_2}{p_1-p_2}\right)-\frac{2}{R}\,\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{p_T}{p_1-p_2}\right)-\frac{s}{Rv}. \qquad (13)$$

Nach (11) ist:

$$\left.\begin{aligned} v_3\frac{\partial p_3}{\partial R}&=\frac{1}{\varrho_1}\,\frac{\partial p_1}{\partial R}=\frac{1}{\varrho_2}\,\frac{\partial p_2}{\partial R}\\ &=\frac{1}{\varrho_1-\varrho_2}\,\frac{\partial(p_1-p_2)}{\partial R}=-\frac{2H}{(\varrho_1-\varrho_2)R^2}\ ^{2)}\end{aligned}\right\} \qquad (14)$$

---

[1] Da S die Oberfläche der Kapillarschicht pro Masseeinheit darstellt, ist HS deshalb die Änderung der freien Energie bei der Bildung der Kapillarschicht pro Masseeinheit.

[2] H ist unabhängig von R und also eine reine Temperaturfunktion (a. a. O. § 6 S. 29). Deshalb:

$$\frac{\partial(p_1-p_2)}{\partial R}=2\,\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{H}{R}\right)=2H\frac{\partial}{\partial R}\left(\frac{1}{R}\right)=-\frac{2H}{R^2}.$$

oder:

$$\frac{\partial p_1}{\partial R} = - \frac{2 H \varrho_1}{(\varrho_1 - \varrho_2) R^2}$$

und

$$\frac{\partial p_2}{\partial R} = - \frac{2 H \varrho_2}{(\varrho_1 - \varrho_2) R^2}$$

also:

$$p_1 \frac{\partial p_2}{\partial R} - p_2 \frac{\partial p_1}{\partial R} = - \frac{2 H}{R^2} \frac{p_1 \varrho_2 - p_2 \varrho_1}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{2 H}{R^2} \frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}.$$

Wenn wir den Ausdruck:

$$\frac{p_2 v_2 - p_1 v_1}{v_2 - v_1}$$

durch p ersetzen[1], finden wir deshalb:

$$p_1 \frac{\partial p_2}{\partial R} - p_2 \frac{\partial p_1}{\partial R} = p \frac{p_1 - p_2}{R}. \qquad (15)$$

In (13) ist:

$$\frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{p_1 + p_2}{p_1 - p_2} \right) = \frac{2 \left(p_1 \frac{\partial p_2}{\partial R} - p_2 \frac{\partial p_1}{\partial R} \right)}{(p_1 - p_2)^2}$$

oder nach (15):

$$= \frac{2 p}{(p_1 - p_2) R} = \frac{p}{H} \text{ }^{2)}.$$

Das zweite Glied der rechten Seite von (13) wird:

$$- \frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} \left(\frac{p_T}{p_1 - p_2} \right) = - \frac{2}{R (p_1 - p_2)} \frac{\partial p_T}{\partial R} + \frac{2 p_T}{R (p_1 - p_2)^2}$$

$$= - \frac{1}{H} \frac{\partial p_T}{\partial R} - \frac{p_T}{H R}.$$

Die Relation (13) wird deshalb:

$$\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = \frac{p - p_T}{H R} - \frac{1}{H} \frac{\partial p_T}{\partial R} - \frac{s}{R v}$$

oder:

$$H v \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} \right\} = \frac{(p - p_T) v}{R} - \frac{H S}{R} - v \frac{\partial p_T}{\partial R}. \qquad (16)$$

[1] Für die Bedeutung von p vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 643 (1910).

[2] Nach Kelvin:

$$p_1 - p_2 = \frac{2 H}{R}$$

und also:

$$(p_1 - p_2) R = 2 H.$$

Weiter ist (a. a. O. S. 33, Formel 21):

$$\left.\begin{aligned} p_N - p &= \frac{\varrho}{\varrho_1 - \varrho_2}(p_1 - p_2) \\ \text{oder} \quad (p_N - p)v &= \frac{p_1 - p_2}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{2H}{(\varrho_1 - \varrho_2)R} \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und (vgl. oben):

$$HS = (p_N - p_T)v.$$

Die rechte Seite von (16) wird also:

$$\frac{(p - p_N)v}{R} - v\frac{\partial p_T}{\partial R} = -\frac{2H}{(\varrho_1 - \varrho_2)R^2} - v\frac{\partial p_T}{\partial R}.$$

Im Zusammenhang mit (14) wird deshalb die Relation (16):

$$Hv\left\{\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R}\right\} = v_3\frac{\partial p_3}{\partial R} - v\frac{\partial p_T}{\partial R} \tag{10}$$

und das ist die gesuchte Transformation.

Da $v_3 = v$ und $p_3 = p_T$, so wird, wie schon oben bemerkt:

$$\frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial R} - \frac{1}{R}\frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial R} = 0. \tag{18}$$

Wir wollen die mathematische Bedeutung dieser Relation untersuchen [1]).

Stellt ϱ die mittlere Dichte der gekrümmten Kapillarschicht dar, so ist die Masse der Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens gegeben durch den Ausdruck:

$$\frac{4}{3}\pi(R_2^3 - R_1^3)\varrho,$$

wo R_2 und R_1 die Radien der äusseren bzw. inneren Grenzflächen sind, während die Gesamtmasse der homogenen Phasen, die die Kapillarschicht geformt haben durch den Ausdruck gegeben ist:

$$\frac{4}{3}\pi(R^3 - R_1^3)\varrho_1 + \frac{4}{3}\pi(R_2^3 - R^3)\varrho_2.$$

Hierin stellt R den Radius der Teilfläche dar.

[1]) Die physische Bedeutung habe ich gegeben in Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 645 (1916) und mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes gezeigt, dass für Kohlensäure auch wirklich: $p_T = p_3$ und $v = v_3$.

Da wir die Teilfläche (vgl. oben) so gelegt haben, dass „bei der Bildung der Kapillarschicht" keine Masse- und Volumenänderung eintritt, so gibt die Gleichsetzung der letzten zwei Ausdrücke:

$$(R_2^3 - R_1^3)\,\varrho = (R^3 - R_1^3)\,\varrho_1 + (R_2^3 - R^3)\,\varrho_2$$

oder, wie wir auch schreiben können:

$$\frac{\dfrac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \varrho}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{\dfrac{R_1^3 + R_2^3}{2} - R^3}{R_2^3 - R_1^3}\,.$$

Nach (12a) ist also:

$$\frac{w}{v} = \frac{2\,R^3 - R_1^3 - R_2^3}{R_2^3 - R_1^3}\,.$$

Weiter haben wir aus rein mathematischem Grunde:

$$\frac{s}{v} = \frac{3\,R^2}{R_2^3 - R_1^3}\,.$$

Hieraus folgt:

$$d\,\frac{s}{v} - \frac{1}{R}\,d\,\frac{w}{v} = \frac{1}{R}\left[\frac{(R^3 + 2\,R_2^3)\,d\,R_1^3 - (R^3 + 2\,R_1^3)\,d\,R_2^3}{(R_2^3 - R_1^3)^2}\right].$$

Soll also nach (18) bei isothermischer Änderung dieser Ausdruck Null sein, so muss:

$$(R^3 + 2\,R_2^3)\,\delta R_1^3 = (R^3 + 2\,R_1^3)\,\delta R_2^3. \tag{19}$$

Da wir einfachshalber immer die Grenzflächen der Kapillarschicht auf gleichen Abständen der Teilfläche legen können, ist:

$$\left.\begin{aligned} &R_1 = R - \frac{1}{2}\,\zeta \text{ und } R_2 = R + \frac{1}{2}\,\zeta\,; \\ \text{also:}\quad & \\ &\delta R_1 = \delta R - \frac{1}{2}\,\delta\zeta \text{ und } \delta R_2 = \delta R + \frac{1}{2}\,\delta\zeta. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Durch Substitution in (19) finden wir:

$$\frac{\delta\zeta}{\delta R} = -\frac{8\,\dfrac{\zeta^3}{R^3} - \dfrac{\zeta^5}{R^5}}{24 - 6\,\dfrac{\zeta^2}{R^2} + \dfrac{\zeta^4}{R^4}}\,. \tag{21}$$

Die linke Seite von (21) ist der partielle Differentialquotient von ζ (die Dicke der Kapillarschicht) nach R (also bei konstanter Temperatur).

In Übereinstimmung mit dem Ergebnis meiner Theorie, nämlich dass die Kapillarschicht nur wenige Molekelreihen stark ist[1]), lehrt (21),

---

[1]) In der Nähe des Schmelzpunktes 2 bis 3. Nur in der **unmittelbaren** Nähe der kritischen Temperatur findet eine starke Verbreiterung der Kapillarschicht statt.

dass die Dicke der Kapillarschicht sich nur wenig mit der Krümmung ändert. Integration von (21) gibt:

$$\zeta = \zeta_e \left(1 + \frac{\zeta^2}{12 R^2}\right)^5 e^{-\frac{\zeta^2}{4 R^2}}, \tag{22}$$

wo ζ_e die Dicke der ebenen Kapillarschicht bei der betrachteten Temperatur darstellt. Eine einfache Rechnung gibt nach (22) für $R = 2\zeta$:

$$\zeta = 1{\cdot}04\,\zeta_e.$$

Für die Stabilität eines Tröpfchens ist es notwendig, dass es einen „flüssigen" Inhalt hat[1]). Der Minimumwert von R kann also nicht zuviel von 2ζ differieren und wir sehen auch auf diese Weise, dass ζ sich praktisch bei konstanter Temperatur nicht ändert. Man beachte jedoch, dass (21) und (22) teilweise eine Folge sind von der Festsetzung (20). Andererseits hat es aber keinen Sinn, die Abstände der Grenzflächen der Kapillarschicht von der Teilfläche ungleich zu wählen. Ungezwungen können wir also (19) befriedigen. Differentialgleichung (9) wird nun:

$$d\varepsilon - T d\eta + p_T dv = Hv \left\{ \frac{\partial \frac{s}{v}}{\partial t} - \frac{1}{R} \frac{\partial \frac{w}{v}}{\partial t} \right\} dt \tag{23}$$

und für isothermische Änderung:

$$d\varepsilon = T d\eta - p_T dv. \tag{24}$$

Wir erkennen also p_T als den Arbeitsfaktor der von der Kapillarschicht isothermisch geleisteten Arbeit, wie schon in vorhergehenden Artikeln durch mich auf ganz andere Weise gezeigt wurde. In dieser Zeitschrift[2]) habe ich die Bedingung, wofür (24) Gültigkeit für jede Änderung hat, bereits gefunden. Eine der zwei a. a. O. gefundenen Bedingungen war:

$$\frac{v}{s} = \text{konstant}.$$

Für Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur kann jedoch diese letzte Bedingung nicht befriedigt werden. Wir finden aber jetzt, dass für isothermische Änderung die Relation (24) aufrecht erhalten werden kann, und die Betrachtung von Fig. 5, S. 376 a. a. O. verliert nichts von ihrer Bedeutung.

---

1) Ann. d. Physik **26**, 40 (1908).

2) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 376 (1915).

Zusammenfassung.

1. Eine Vergleichung der Ergebnisse der thermodynamischen Theorie einerseits und der Resultate des stetig ausgebreiteten Agens unter Benutzung der Potentialfunktion:

$$-f\frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{r}\text{[1]}, \qquad (I)$$

andererseits lehrt, dass man in der letzten Theorie die Dicke ζ der Kapillarschicht angeben kann durch eine Strecke:

$$\zeta = 6\,\lambda \text{ bis } 6{\cdot}5\,\lambda. \qquad (II)$$

Dieser Wert ist sehr gut im Einklang mit der Weise, worauf unter Benutzung von (I) die Kraft zwischen zwei Masseeinheiten mit der Entfernung abnimmt.

2. Der Mittelwert nach (II) gibt für die Dicke ζ der Kapillarschicht den Ausdruck:

$$\zeta = \frac{16\,H}{a\,(\varrho_1 - \varrho_2)^2}\text{[2]}, \qquad (III)$$

wo a den Koeffizient des Ausdruckes für die Kohäsion (sogenannter „Molekulardruck") bezeichnet.

3. Der Wert von ζ nach (III) ist in guter Übereinstimmung mit einer Formel, die auf ganz andere Weise erhalten ist, nämlich die Formel:

$$H = \frac{1}{2}\,a\zeta\left[\frac{\varrho_1 - \varrho_2}{\mathfrak{N}}\right]^2,$$

wo $\mathfrak{N}$ die Zahl der Molekelschichten in der Kapillarschicht darstellt.

4. Soll bei isothermischen Änderungen die Differentialgleichung der Energie die Gestalt:

$$T d\eta = d\varepsilon + p_T dv$$

annehmen, so dass p_T als der Arbeitsfaktor der von der Kapillarschicht isothermisch geleisteten Arbeit betrachtet werden kann, so ist die Bedingung hierfür:

$$(R^3 + 2R_2^3)\,\partial R_1^3 = (R^3 + 2R_1^3)\,\partial R_2^3.$$

Hierin bezeichnet R den Radius der Teilfläche, während R_1 und R_2 die Radien der inneren bzw. äusseren Grenzfläche der Kapillarschicht darstellen. Die Rechnung zeigt nun weiter, dass ζ (die Dicke der Kapillarschicht) sich bei einer bestimmten Temperatur mit der Krümmung, wie es sein muss, nur unbedeutend ändert.

---

[1] Die „Konstante" λ dieser Potentialfunktion ist selbstverständlich eine Strecke.

[2] H = Oberflächenspannung; ϱ_1 und ϱ_2 sind die Densitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes.

Bemerkung.

Die Relation:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} = S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right) + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}\,{}^{1)}, \tag{1}$$

die durch Kombination von:

$$\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2} = -S\frac{dH}{dt} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r}{uT} \tag{2}$$

und:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - T\left(\eta - \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}\right) + p\left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right) = HS \tag{3}$$

erhalten wurde, kann auch folgenderweise mehr direkt abgeleitet werden.

Die Quantitäten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, die „die Kapillarschicht gebildet haben“, sind nach § 8 meiner letzten Arbeit:

$$x = \frac{v_2 - v}{v_2 - v_1} \quad \text{und} \quad 1 - x = \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}\,.$$

Die Gesamtenergie dieser Quantitäten wird deshalb:

$$\frac{v_2 - v}{v_2 - v_1}\,\varepsilon_1 + \frac{v - v_1}{v_2 - v_1}\,\varepsilon_2.$$

Dieser Ausdruck lässt sich leicht transformieren in:

$$\frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{v_2 - v_1} = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} + \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}, \tag{4}$$

denn $\varepsilon_2 - \varepsilon_1$ ist nichts anderes als die innere Verdampfungswärme, die wir durch r_i darstellen. Bezeichnet ε die Energie der Kapillarschicht, so ist also der Energieaufwand für die Bildung der Kapillarschicht gegeben durch den Ausdruck:

$$\varepsilon - \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2} - \left(v - \frac{v_1 + v_2}{2}\right)\frac{r_i}{u}\,. \tag{4a}$$

Andererseits gibt die Thermodynamica für diese Energie:

$$S\left(H - T\frac{dH}{dt}\right).$$

Durch Gleichstellung dieser zwei Ausdrücke gelangt man unmittelbar zu der Relation (1).

[1]) In dieser Relation, wo keine einzige Annahme über die Natur oder Struktur der Kapillarschicht gemacht worden ist, stellen ε, S und v die Energie, Oberfläche bzw. Volumen der Kapillarschicht pro Einheit der Masse dar, ε_1 und ε_2 sind die Energien der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, r_i ist die innere Verdampfungswärme und $u = v_2 - v_1$ ist die Differenz der spezifischen Volumina von Dampf bzw. Flüssigkeit (Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 35 (1923)).

Über die Zahl der Atomringe im Molekül.

Beitrag zum natürlichen System der chemischen Verbindungen.

Von

Herman Decker.

(Eingegangen am 28. 8. 23.)

Die Chemie der Kohlenstoffverbindungen hat überzeugend gezeigt, welch grosse Bedeutung den ringförmig gebundenen Atomen im Molekül zukommt. Die Zahl und die Art der Verknüpfung der Ringe bestimmt den Charakter einer Verbindung und ihre Zugehörigkeit zu einer Klasse. Ringöffnung und Ringschluss bringen tiefgreifende Veränderungen in chemischer (Beständigkeit) und physikalischer (Farbe, spez. Gewicht, Brechung usw.) Hinsicht mit sich. Soweit eine rationelle Systematik der *C*-Verbindungen besteht, spricht man von aliphatischen (acyklisch), ungesättigten (ein zweigliedriger Ring — monocyklisch), von Cykloparaffinen (ein mehrgliedriger Ring — monocyklisch), Terpenen (tricyklisch), polycyklischen Verbindungen, der aromatischen Reihe (bestimmte Kombination von sechs- und zweigliedrigen Ringen), heterocyklischen Ringen usw.[1]).

Obgleich die Ringe ein dominierendes systematisches Merkmal bilden und in mehrfacher Hinsicht das Interesse an sich ziehen, ist die Zahl der Ringe im Molekül — im folgenden einfach „Ringzahl" genannt und mit R bezeichnet — noch nicht die gebührende Aufmerksamkeit geschenkt worden. Kein anderes Merkmal einer komplizierten Strukturformel prägt sich dem Gedächtnis leichter ein als die Zahl der Ringe. Wenn wir heute noch keine chemische Systematik haben,

[1]) Nach dem Vorgange von Kekulé ist hier und im folgenden die „ungesättigte" Doppel- oder Äthylenbindung als zweigliedriger Ring aufgefasst. Danach ist das Äthylen und seine Reihe als das erste Glied „Dimethylen" der Polymethylene (Trimethylen, Tetramethylen usw.), aufzufassen.

welche die Verbindungen nach den Ringzahlen ordnet, entsprechend der arithmetischen Reihe, so liegt dies nicht zum mindesten an dem Umstande, dass die doppelte Bindung von unseren Lehr- und Handbüchern noch nicht allgemein als einfachster Ring aufgefasst wird und abseits von den cyklischen Verbindungen behandelt wird. Der harmonische Aufbau des Systems kommt dadurch nicht zur Geltung, es kommt u. a. nicht zum Ausdrucke, dass alle Isomeren die gleiche Ringzahl haben müssen[1]).

Aber nicht nur in der synthetischen organischen Chemie und in den Produkten des Tier- und Pflanzenreiches spielen die Atomringe eine hervorragende Rolle, sondern auch in der anorganischen Chemie und besonders in den natürlichen Mineralen. Die Silikate und die Verbindungen des dreiwertigen Aluminiums und Eisens unserer Erdrinde gehören zu den ringreichsten cyklischen Verbindungen. Wie aus dem weiteren zu ersehen sein wird, sind die Reihen[2]) mit offenen Ketten an eine bestimmte maximale Zahl von einwertigen Atomen im Molekül gebunden und kommen z. B. kaum für wasserhaltige Silikate in Betracht.

Mendelejeff hat Mitte des vorigen Jahrhunderts bei Gelegenheit seiner Studien über die Wertigkeit und der Feststellung, dass die Paraffine eine Grenzreihe des vierwertigen Kohlenstoff vorstellen, eine numerische Beziehung zwischen der Zahl der primären, tertiären und quaternären C-Atome in den KW-Stoffen der Äthylenreihe C_nH_{2n} angegeben.

Durch Einführung des Begriffes der Ringzahl gelangte ich zu einer allgemeinen Fassung des Mendelejeffschen Satzes, die seine Anwendung auf sämtliche KW-Stoffe aller Reihen auszudehnen erlaubte. Darauf habe ich eine analoge Ableitung der Ringzahl aus den C- und H-Zahlen der Molekularformel eines beliebigen KW-Stoffes entwickeln können und weiter eine Formel für alle N- und O-Verbindungen der organischen Chemie berechnet.

Endlich fand ich auch den allgemeinsten Ausdruck für die Ringzahl einer beliebigen chemischen Verbindung, soweit ihre Molekularformel und die Wertigkeit ihrer Elemente bekannt ist. Es kann also mit Hilfe dieser Gleichungen die Zahl der Ringe einer beliebigen Verbindung berechnet werden ohne Kenntnis der Strukturformel.

---

[1]) Siehe Natürliches System der C-Verbindungen, Helvetica Chim. Acta 5, 285 (1922).

[2]) Von den vielen möglichen sind sie der nur spezielle Fall für $R = 0$.

1. Mendelejeffs Satz und die Ringzahl.

Mendelejeff hatte für die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe $C_n H_{2n}$ angegeben, dass sich die Zahl (pr) der primären C-Atome zur Zahl (te) der tertiären und (qu) der quaternären in folgender Beziehung befindet:

$$pr = te + 2qu \quad \text{(Mendelejeffs Satz).} \qquad \text{(I)}$$

Die Anwendung dieses Satzes auf KW-Stoffe anderer Reihen gelingt, wenn man die Ringzahl, d. h. die Anzahl der Ringe, die von den C-Atomen im Molekül gebildet werden, berücksichtigt. Die Gleichung für sämtliche KW-Stoffe nimmt dann die Form an:

$$R = 1 - \frac{1}{2} pr + \frac{1}{2} te + qu \quad \text{(Mendelejeffs erweiterter Satz[1])} \qquad \text{(II)}$$

„Die Ringzahl eines KW-Stoffes ist gleich Eins plus die Hälfte der Zahl der tertiären C-Atome plus die Zahl der quaternären minus die Hälfte der primären".

Mendelejeffs ursprünglicher Satz (I) ist also der spezielle Fall für $R = 1$ dieses erweiterten Satzes (II).

2. Die Ringzahl eines Kohlenwasserstoffes abgeleitet aus seiner Molekularformel.

„Die Ringzahl eines beliebigen KW-Stoffes $C_n H_m$ ist gleich der Zahl n seiner C-Atome minus die Hälfte der Zahl m seiner H-Atome plus Eins"

$$R = 1 - \frac{1}{2} m + n \quad \text{(Ringsatz für } KW\text{-Stoffe).} \qquad \text{(III)}$$

Ableitung: n als Gesamtzahl der C-Atome ist die Summe der tertiären, sekundären, primären und quaternären C-Atome:

$$n = pr + se + te + qu. \qquad \text{(IV)}$$

Da ein primäres C-Atom drei H-Atome bindet, ein sekundäres — zwei, ein tertiäres — eins, so gilt für m die Gesamtzahl der H-Atome die Gleichung

$$m = 3\,pr + 2\,se + te. \qquad \text{(V)}$$

---

[1]) Mit Hilfe des erweiterten Mendelejeffschen Satzes lässt sich eine rationelle Klassifikation der isomeren Kohlenwasserstoffe der homologen Ordnung durchführen. Für die Paraffinreihe ($te - pr + qu + 2 = 0$) erhält man durch Variation die Einteilung, wie sie Schorlemer seinerzeit vorgeschlagen hat.

Nun folgt aber aus Mendelejeffs erweitertem Satze (II)

$$qu + \frac{1}{2} te - \frac{1}{2} pr = R - 1 \tag{VI}$$

und aus (V) und (IV)

$$qu + \frac{1}{2} te - \frac{1}{2} pr = n - \frac{1}{2} m. \tag{VII}$$

Durch Substraktion von (VI) aus (VII) erhält man nun obigen Ringsatz für KW-Stoffe (III):

$$R = 1 - \frac{1}{2} m + n.$$

Diskussion der Gleichung (III).

a) Für das Minimum $R = 0$ erhält der KW-Stoff $C_n H_m$ die Formel der Paraffinreihe $C_n H_{2n+2}$, da $m = 2n + 2$. Nimmt man weiter gleichzeitig für n das Minimum $m = 1$, so entspricht ihm das Maximum H_4 (Methan danach theoretisch der wasserstoffreichste KW-Stoff). Damit ist auch gegeben, dass die Paraffinreihe eine Grenzreihe ist und keine wasserstoffreicheren KW-Stoffe denkbar sind.

b) Dem Minimum $m = 2$ entsprechen beliebige hohe Werte von C mit entsprechender Steigerung der Ringzahl. Es können also mit steigendem Molekulargewicht theoretisch beliebig wasserstoffarme KW-Stoffe gedacht werden, die sich der Zusammensetzung des Kohlenstoffes immer mehr nähern. Dies entspricht den Tatsachen, dass durch Erhitzen der kohlenstoffreichen KW-Stoffe des Gasteers (und der organischen Substanzen überhaupt) immer kohlenstoffreichere Produkte (bzw. wasserstoffhaltige Kohle) entstehen, die sehr schwer und erst gegen 1000° ihren Wasserstoff verlieren.

c) Tritt R in der Form eines Bruches auf, so ist eine freie Valenz vorhanden. So berechnet sich für $C_{19}H_{15}$ das Gombergsche Triphenylmethyl, $R = 12^1/_2$. Die zwölf ganzen Ringe entsprechen den drei aromatischen Ringsystemen, durch den halben Ring wird die freie Valenz zum Ausdruck gebracht.

3. Ringzahl der organischen Verbindungen.

Die Ringzahl O- und N-haltiger organischer Verbindungen lässt sich berechnen, wenn man durch Substitution von O durch CH_2 und N durch CH, sich einen KW-Stoff entstanden denkt, der dieselbe Ringzahl hat. Natürlich können Halogens H an Stelle des einwer-

tigen und an Stelle von C vierwertiges O oder S gesetzt werden, ohne die Ringzahl zu beeinflussen.

Doch kann der Ringsatz III entsprechend erweitert werden und auch das fünfwertige N berücksichtigt werden. Verbindungen der allgemeinen Formel

$$C_n H_m O_p \overset{\mathrm{III}}{N_p} \overset{\mathrm{V}}{N_q}$$

in denen $p =$ der Zahl der Atome des dreiwertigen Stickstoffs
$o =$ „ „ „ „ „ zweiwertigen Sauerstoffs
$q =$ „ „ „ „ „ fünfwertigen Stickstoffs

entspricht, werden durch folgende Gleichung erfasst:

$$R = 1 - \frac{1}{2} m + \frac{1}{2} p + n + \frac{3}{2} q \qquad \text{(VIII)}$$

(Satz über die Ringzahl der organischen Verbindungen.)

Diskussion der Gleichung (VIII).

a) Die sogenannte Regel der paaren Atomzahlen (die Summe der Valenzen einer Molekularformel muss eine paare Zahl sein) lässt sich aus dieser Gleichung ablesen. Da R eine ganze Zahl ist, so muss $m + p + q$ eine paare Zahl sein. Das entspricht der bekannten Fassung „die Summe der Atome mit ungeraden Valenzen muss eine paare Zahl sein".

b) In Verbindungen, welche die gleiche Zahl von dreiwertigen Stickstoffatomen und Wasserstoffatomen aufweisen und keinen fünfwertigen Stickstoff enthalten, ist die Ringzahl gleich der Zahl der C-Atome plus Eins, z. B. Cyanursäure[1]). Ist $m = p$, so ist $R = n + 1$.

c) Das zweiwertige Sauerstoffatom hat auf die Ringbildung keinen Einfluss. Sein Aus- oder Eintritt in ein Molekül verändert die Ringzahl nicht.

d) Ergibt die Berechnung einer Formel für R einen negativen Wert, so ist z. B. bei $R = -1$ anzunehmen, dass die Verbindung in zwei Moleküle auseinanderfällt oder als sogenannte Molekularverbindung aufzufassen ist. Es ist dann zu erwägen, ob eine strukturtheoretische Deutung durch Annahme des Auftretens einer höheren Valenz am Platze wäre.

---

[1]) Cyanursäure $C_3N_3O_3H_3$ hat $R = 4$. In der Ketoform sind die O-Atome im zweigliedrigen Ring (doppelt gebunden).

4. Allgemeiner Ringsatz für Verbindungen aus beliebigen Elementen verschiedener Valenz.

Es sei

$$\overset{\mathrm{I}}{E}_m \overset{\mathrm{II}}{E}_o \overset{\mathrm{III}}{E}_p \overset{\mathrm{IV}}{E}_n \overset{\mathrm{V}}{E}_q \overset{\mathrm{VI}}{E}_r \overset{\mathrm{VII}}{E}_s \overset{\mathrm{VIII}}{E}_t$$

die Molekularformel einer beliebigen chemischen Verbindung, in der

m die Zahl der einwertigen Elemente
o „ „ „ zweiwertigen „
p „ „ „ dreiwertigen „
n „ „ „ vierwertigen „
q „ „ „ fünfwertigen „
r „ „ „ sechswertigen „
s „ „ „ siebenwertigen „
t „ „ „ achtwertigen „

bedeutet.

Die Ringzahl nimmt dann den Ausdruck an:

$$R = 1 - \frac{1}{2}m + \frac{1}{2}p + n + \frac{3}{2}q + 2r + \frac{5}{2}s + 3t$$

(Allgemeiner Ringzahlsatz für chemische Verbindungen). (IX)

Aus dieser Gleichung lassen sich die Gleichungen für *KW*-Stoffe (III) und organische Verbindungen (VIII) ableiten, indem die Glieder für die fehlenden höherwertigen Elemente, deren Atomzahl gleich Null wird, wegfallen.

Ableitung der Gleichung (IX).

Die Gleichung rückt unserem Verständnis näher, wenn wir ihr durch Umformung folgenden Ausdruck geben:

$$\left.\begin{aligned} R = 1 + \frac{1}{2}(m + 2o + 3p + 4n + 5q + 6r + 7s + 8t) \\ - (m + o + p + n + q + r + s + t) \end{aligned}\right\} \quad \text{(X)}$$

Setzt man nun

$$B = \frac{1}{2}(m + 2o + 3p + 4n + 5q + 6r + 7s + 8t) \quad \text{(XI)}$$

und

$$S = m + o + p + n + q + r + s + t, \quad \text{(XII)}$$

so nimmt der Ringsatz die Form an:

$$R = 1 + B - S. \quad \text{(XIII)}$$

Nun ist aber $2B$ die Summe der im Molekül wirkenden Valenzen, da jedes Glied der rechten Seite der Gleichung (XI) das Produkt aus der Wertigkeit und der Zahl der Atome dieser Wertigkeit ist. Die Zahl der Bindungen im Molekül ist aber die Hälfte der vorhandenen Valenzen.

Daher ist B die Gesamtzahl der im Molekül zwischen den Atomen vorhandenen Bindungen oder die „Bindungssumme“.

S ist die „Atomsumme“, d. h. die Zahl sämtlicher im Molekül vorhandenen Atome oder die Quersumme der in unseren gebräuchlichen Molekularformeln rechts unten am Symbol des Elementes stehenden Atomzahlen. Die Gleichung (XIII) bedeutet also, dass die Ringzahl gleich der Bindungssumme, weniger der Atomsumme, plus Eins ist.

Mehrwertige Atome brauchen, zur Bildung eines Ringes, für jedes Atom im Ring je eine Bindung oder zwei Valenzen, die sich gegenseitig abbinden. Jedem weiteren *an* den Ring herantretenden ein- oder mehrwertigen Atom entspricht eine weitere Bindung. Daher ist in monocyklischen Verbindungen die Atomsumme gleich der Bindungssumme oder, wenn $R = 1$, so ist $B - S = 0$.

Wird durch Eintritt von 2 einwertigen Atomen der Ring gesprengt, so verschiebt sich das Verhältnis zugunsten der Atomsumme, die um 2 zunimmt, während die Bindungssumme nur um 1 wächst. Ist $R = 0$, so ist $B - S + 1 = 0$.

Entsteht dagegen ein zweiter Ring, so nimmt die Zahl der Bindungen um 1 ab, während die Atomsumme um 2 abnimmt, daher, wenn $R = 2$, so ist $B - S - 1 = 0$. Weitere Schlüsse von n auf $n + 1$ führen zum Ausdruck:

$$B - S + 1 - R = 0 \quad \text{oder} \quad R = 1 + B - S. \qquad \text{(XIII)}$$

Dies ist aber der allgemeine Ringsatz in Form der Gleichung (XIII). Über (XI), (XII) und (X) leitet sich (IX) ab.

5. Ableitung von Mendelejeffs erweitertem Satz (II).

In *KW*-Stoffen spielt das primäre *C*-Atom die Rolle eines einwertigen Elements, das sekundäre die Rolle eines zweiwertigen, das tertiäre die eines dreiwertigen und das quarternäre die eines vierwertigen. Setzt man also in der Gleichung (VIII) des Ringsatzes für organische Verbindungen $m = pr$; $p = te$; $n = qu$, so erhält man

$$R = 1 + \frac{1}{2} pr + \frac{1}{2} te + qu. \qquad \text{(II)}$$

Dies ist aber Mendelejeffs erweiterter Satz (II).

6. Allgemeine Formel für acyklische Reihen (Paraffinreihen im weiteren Sinne).

Analog den aliphatischen Kohlenstoffverbindungen können alle mehrwertigen Elemente offene Ketten bilden, die an das Vorhanden-

sein einer genügenden Zahl einwertiger Elemente gebunden sind. Für alle offenen Atomketten lässt sich eine gemeinsame Gleichung ableiten, wenn man in (IX) $R = 0$ setzt:

$$m = 6t + 5s + 4r + 3q + 2n + p + 2 \qquad \text{(XIV)}$$

(allgemeine Gleichung für offene Ketten).

Der gebräuchlichen allgemeinen Formel für Paraffin C_nH_{2n+2} entspricht für Verbindungen beliebiger Elemente in offener Kette die Formel (Paraffinreihen aus beliebigen Elementen)

$$\overset{\text{VIII}}{E}_t\ \overset{\text{VII}}{E}_s\ \overset{\text{VI}}{E}_r\ \overset{\text{V}}{E}_q\ \overset{\text{IV}}{E}_n\ \overset{\text{III}}{E}_p\ \overset{\text{II}}{E}_o\ \overset{\text{I}}{E}_{6t+5s+4r+3q+2n+p+2} \qquad \text{(XV)}$$

(folgt aus (IX) und (XIII))

Die Wasserstoffverbindungen eines beliebigen Elements $\overset{x}{E}$, das offene Ketten mit der Gliederzahl y bildet und deren Wertigkeit x ist, werden der Formel

$$\overset{x}{E}_y H_{(x+2)y+2} \qquad \text{(XVI)}$$

entsprechen.

Entsprechend (XIV), (XV) und (XVI) kann man Formeln für monocyklische, dicyklische usw. Verbindungen ableiten, wenn man $R = 1$; $R = 2$ usw. in (IX) setzt. Für H-Verbindung eines beliebigen Elements $\overset{x}{E}$ mit beliebiger Zahl von Ringen gilt z. B. die allgemeine Molekularformel

$$\overset{x}{E}_y H_{(x-2)y+2-2R}\,. \qquad \text{(XVII)}$$

7. Änderung der Ringzahl durch Ein- und Austritt verschiedenwertiger Atome.

Aus der allgemeinen Ringzahlgleichung (IX) folgt:

1. Der Eintritt von 2 einwertigen Atomen in ein Molekül sprengt einen Ring.
2. Der Ein- und Austritt von zweiwertigen Atomen ändert die Ringzahl nicht.
3. Der Eintritt von 2 dreiwertigen Atomen bedeutet einen Ringschluss.
4. Der Eintritt von 1 vierwertigen Atom erzeugt 1 Ring.
5. „ „ „ 2 fünfwertigen Atomen „ 3 Ringe.
6. „ „ „ 1 sechswertigen Atom „ 2 „
7. „ „ „ 2 siebenwertigen Atomen „ 5 „
8. „ „ „ 1 achtwertigen Atom „ 3 „

Der Austritt der entsprechenden verschiedenwertigen Atome bringt die entgegengesetzte Wirkung hervor.

Beitrag zur Kenntnis der Adsorptionsisotherme.

Von

D. Reichinstein.

(Unter Mitarbeit von P. Bernays im Kapitel 3.)

(Eingegangen am 2. 9. 23.)

1. Einleitung.

Im Jahre 1913 habe ich zuerst in Form einer bescheidenen Arbeitshypothese einen Weg gezeigt, wie quantitativ das Problem der Passivität der Metalle beschrieben werden kann. Die weitere Entwicklung dieser Hypothese, die ich anfänglich als Hypothese von der Konstanz der aktiven Gesamtmasse des Adsorptionsraumes bezeichnete, führte zu der Erkenntnis, dass überall dort, wo es sich um langsame Vorgänge im Sinne der chemischen Kinetik der heterogenen Systeme handelt, ein eigenartiges Prinzip zum Vorschein kommt, welches ich als das Verdrängungsprinzip bezeichnete[1]).

Dieses Prinzip formulierte ich rein phänomenologisch als die Konstanz der Summe der Konzentrationen aller Stoffe, die im Adsorptionsraume des festen Stoffes (inkl. die Konzentration des Adsorbens selbst) sich befinden, und trotzdem ich es erwogen habe, dass es sich hier vom mechanistischen Standpunkte um eine bestimmte Anzahl der Moleküle des festen Adsorbens, die bei der Adsorption zur Wirkung kommen, handelt[2]), blieb ich bei der rein phänomenologischen Formulierung.

---

[1]) Reichinstein, Zeitschr. f. Elektrochemie **19**, 672 (1913); **19**, 913 (1913); **20**, 407 (1914); **21**, 360 (1915); Transact. Faraday Society 1914. Monographie, Die Eigenschaften des Adsorptionsvolumens, Zürich und Leipzig, Verlag Gebr. Leemann & Co. 1916; Zeitschr. f. physik. Chemie **95**, 457 (1920); **99**, 275 (1921); **102**, 209 (1922).

[2]) Siehe z. B. Vorwort zur zitierten Monographie.

Und sogar jetzt, wo die wichtigen Arbeiten von Langmuir[1]) vorliegen, der eine mechanistische — wenn man sich so ausdrücken darf — Erklärung zu finden glaubte, die notwendigerweise zur Konstanz der Anzahl der Moleküle des festen Adsorbens führt, und der dabei einen bedeutenden Erfolg seiner Denkweise aufwies, indem er mechanistisch mit Hilfe der kinetischen Gastheorie zu der Adsorptionsisotherme gelangt, verbleibe ich noch wie zuvor auf der rein phänomenologischen Beschreibung des Gegenstandes. Damit will ich nur andeuten, dass die mechanistische Beschreibungsweise, trotzdem sie sehr anregend und fruchtbringend ist, auf diesem Gebiete keinen Schritt vorwärts der phänomenologischen Beschreibungsart gegenüber aufweisen kann, was der Leser aus den folgenden Zeilen ersehen wird. Über meine Arbeit drückt sich Langmuir folgendermassen aus: „Diese (d. h. Langmuirs) Theorie befindet sich in Übereinstimmung und gibt eine Erklärung der „Summenkonstanzhypothese von Reichinstein“.

Zur Entwicklung seiner Theorie braucht Langmuir zwei Voraussetzungen; indem er die Adsorption auf chemische Kräfte zurückführt, nimmt er an, dass nur eine Schicht von Molekülen, deren nach aussen gerichtete Restvalenzkräfte nicht abgesättigt sind, die Adsorption bedingt.

Nun gelang es aber Polanyi, zu einer recht befriedigenden Gleichung der Adsorptionsisotherme zu gelangen, wobei er von mehreren adsorbierenden Molekelschichten spricht; daraus folgt, dass die Voraussetzung von Langmuir nicht imstande ist, eine denknotwendige Erklärung des Verdrängungsprinzips zu geben, diese stellt somit nur eine Denkmöglichkeit dar. Was den chemischen Charakter der Adsorption nach Langmuir betrifft, so äussert sich dazu eine solche Autorität auf diesem Gebiete wie H. Freundlich[2]) in dem Sinne, dass der wenig spezifische Charakter der Adsorption diese Betrachtungsweise fraglich erscheinen lässt.

Die Sachlage lässt somit erkennen, dass das Verdrängungsprinzip mechanistisch-denknotwendig noch nicht aufgeklärt ist.

Nachdem das Verdrängungsprinzip bereits formuliert ist, könnte seine Erklärung z. B. darin bestehen, dass man die Gleichungen des festen Stoffes in allgemeiner Form so schreiben würde, dass aus ihnen u. a. die Gleichung des Verdrängungsprinzips folgen würde, was aber beim heutigen Stande der Physik ein unerreichbares Ideal ist.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 38 (1916); weiter siehe Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 165, 175 u. f.

[2]) Loc. cit. S. 177.

Man berücksichtige weiter, dass die eigentliche Mechanistik von *Langmuir* nicht **vor** dem Verdrängungsprinzip anfängt, sondern **nach** dem Verdrängungsprinzip einsetzt: durch die Anwendung der kinetischen Gastheorie auf das Verdrängungsprinzip gelangt *Langmuir* zu der sehr wichtigen Beziehung der Adsorptionsisotherme.

Auf dieses Moment der Theorie richtet sich in der vorliegenden Arbeit meine Aufmerksamkeit.

Welche Rolle spielt methodologisch die Mechanistik in der Lehre von der Adsorption bei ihrem heutigen Stande?

Die folgenden Ausführungen sollen den Beweis liefern, dass man zu derselben Gleichung der Adsorptionsisotherme und sogar zu ihrer noch allgemeineren Form rein *phänomenologisch* gelangen kann; der Mechanistik kann also methodologisch keine bevorzugte Stellung auf dem Gebiete der Adsorption eingeräumt werden.

2. Die Fiktion der Transmasse.

§ 1. Ich betrachte wie früher den Adsorptionsraum als ein Lösungsmittel, welches zwischen zwei anderen Lösungsmitteln (fester Stoff, kurz Innenraum, einerseits und flüssige Phase oder Gasphase, kurz Aussenraum, andererseits) eingeklemmt ist.

Im Adsorptionsraume hat die Konzentration des festen Stoffes selbst den Wert y_1. Diesem Werte entspricht die Gleichgewichtskonzentration des festen Stoffs im Innenraume s.

Im Aussenraume mögen sich weiter die Stoffe A und B befinden mit den Konzentrationen ϑ und z; ihnen entsprechen im Adsorptionsraume im Gleichgewichtszustande die Konzentrationen y_2 und x. Ich betrachte den einfachsten Fall der Adsorption, bei welchem die Stoffe A und B im Aussenraume sowie im Adsorptionsraume weder dissoziiert noch polymerisiert sind.

Würde nun an Stelle des Adsorptionsraumes ein Raum sich befinden, wo die Gasgesetze gelten, so würden wir das *Henry*sche Gesetz anwenden können:

$$\left.\begin{aligned} y_2 &= l_2\vartheta \\ \text{und} \qquad x &= l_3 z \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

wo l_2 und l_3 Verteilungskonstanten sind.

Aus den Beziehungen (1) würde dann folgen:

$$\frac{y_2}{x} = \frac{l_2\vartheta}{l_3 z}. \tag{2}$$

Diese Gleichung (2) hat einen allgemeineren Charakter als die Gleichung (1).

Sind die Gleichungen (1) allein für sich gegeben, so folgt aus ihnen notwendigerweite die Beziehung (2); ist dagegen die Beziehung (2) allein für sich gegeben, so folgen daraus noch keineswegs die Beziehungen (1); d. h. die Beziehung (2) könnte auch dort gelten, wo das Henrysche Gesetz keine Gültigkeit hat.

Ich mache nun die Annahme, dass für die Beziehungen zwischen Innenraum, Adsorptionsraum und Aussenraum die Beziehung (2) gilt.

Eine solche Annahme ist keine Hypothese ad hoc, weil sie allgemeiner als das Henrysche Gesetz ist.

Weil aber andererseits die Beziehung (2) nicht im Widerspruche mit dem Verdrängungsprinzip

$$y_1 + y_2 + x = a, \tag{3}$$

wo a eine Konstante ist, steht, so muss eo ipso die Beziehung (2) bei der Adsorption gelten.

Es kann somit geschrieben werden:

$$\frac{y_1}{x} = \frac{l_1 s}{l_3 z}$$

$$\frac{y_2}{x} = \frac{l_2 \vartheta}{l_3 z}$$

$$\frac{x}{x} = \frac{l_3 z}{l_3 z}.$$

Man erkennt daraus, dass dem Produkt erster Potenzen der Konzentration im Aussenraum (bzw. im Innenraum) mit der entsprechenden Verteilungskonstante eine ausgezeichnete Bedeutung zukommt; es möge der Kürze halber „Transmasse“ genannt werden. Physikalisch kann die Transmasse folgendermassen definiert werden: Es sind die Konzentration im Aussenraume und die entsprechende Verteilungskonstante (z. B. z und l_3) gegeben; die Transmasse ist dann diejenige fiktive Konzentration im Adsorptionsraume, die dort herrschen würde, falls dort das Henrysche Gesetz gelten würde.

Die Beziehung, (2) d. h. die allgemeine Form des Henryschen Gesetzes, sie möge kurz im vorliegenden speziellen Falle als das Adsorptionstheorem bezeichnet werden, erhält jetzt die einfache Formulierung:

Die Konzentrationen zweier Stoffe im Adsorptionsraume stehen im Verhältnis ihrer Transmassen.

Durch Addition der linken Teile der Gleichungen und ihrer rechten Teile für sich, und durch Kombination mit der Gleichung (3) folgt:

$$\frac{a}{x} = \frac{l_1 s + l_2 \vartheta + l_3 z}{l_3 z},$$

was schliesslich liefert:

$$x = \frac{a \cdot l_3 z}{l_1 s + l_2 \vartheta + l_3 z}. \tag{4}$$

Allgemein befinden sich im Aussenraume ausser den Stoffen A und B die Stoffe C, D usw., und sind ihre Transmassen $l_4 q$, $l_5 r \ldots$, so gilt:

$$x = \frac{a \cdot l_3 z}{l_1 s + l_2 \vartheta + l_4 q + l_5 r \cdots + l_3 z}.$$

Dagegen in einem speziellen Falle, wo nicht nur s, sondern auch ϑ konstant ist, erhält man:

$$x = \frac{b z}{c + l_3 z} \tag{5}$$

wo b und c neue Konstanten sind.

Diese Gleichung (5) ist identisch mit der Adsorptionsisotherme von Langmuir.

Was leistet nun die so gewonnene Gleichung der Adsorptionsisotherme? Es mögen mit ihrer Hilfe einige typische Fälle diskutiert werden.

§ 2. Das Bild des Massenwirkungsgesetzes im Adsorptionsraume. Eine feste Wand befindet sich in Berührung mit einer Wasserstoffatmosphäre, in welcher der Wasserstoff nach dem Schema $H_2 \rightleftarrows 2H$ dissoziiert ist. Die Konzentration des Wasserstoffs im Gasraume möge mit $(H_2) = \vartheta$, und $(H) = z$ bezeichnet werden. Die entsprechenden Konzentrationen im Adsorptionsraume sind y_2 und x. Ist nun K die Massenwirkungskonstante, so gilt für den Gasraum

$$K = \frac{(H_2)}{(H)^2} = \frac{\vartheta}{z^2}. \tag{6}$$

Nach oben Abgeleitetem gilt:

$$\left.\begin{aligned} \frac{l_3 z}{\beta} &= \frac{x}{y_1} \\ \text{und} \qquad \frac{l_2 \vartheta}{\beta} &= \frac{y_2}{y_1} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

wo β eine Konstante ist.

Es folgt:

$$K = \frac{\vartheta}{z^2} = \frac{l_3^2}{\beta l_2} \cdot \frac{y_1 y_2}{x^2}$$

oder

$$K = \frac{l_3^2}{\beta l_2} \cdot \frac{y_2}{x^2} \cdot (a - x - y_2). \tag{8}$$

Man sieht, dass im Adsorptionsraume die Massenwirkungskonstante ausser dem Quotienten der dort herrschenden Konzentrationen in den entsprechenden Potenzen, noch den Abstand der algebraischen Summe dieser Konzentrationen von der Sättigungsgrenze enthält.

§ 3. **Der einfachste Fall der chemisch-kinetischen Passivität.** Ein fester Stoff, der oxydiert werden kann, befindet sich in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Konzentration des Sauerstoffs im Gasraume ist z, im Adsorptionsraume des festen Stoffes ist sie x, und die Konzentration des festen Stoffes selbst in seinem Adsorptionsraume ist y_1. Es gilt im einfachsten Falle nach dem Verdrängungsprinzip $x + y_1 = a$. Ist weiter die Geschwindigkeit der Oxydation (v) durch den Ausdruck gegeben

$$v = k_1 \cdot x \cdot y_1,$$

so gilt

$$v = k_1 x \cdot (a - x). \tag{9}$$

Die Vereinigung von (9) mit (5) liefert

$$v = \frac{b_1 z}{(\beta_1 + l_3 z)^2} \tag{9a}$$

wo $b_1 = k_1 \beta_1 \cdot a^2 \cdot l_3$ ist.

Man sieht daraus, dass v ein Maximum hat bei einem Werte von $z = \frac{\beta_1}{l_3}$ und einen Wendepunkt bei einem Werte von $z = \frac{2\beta_1}{l_3}$.

§ 4. **Die Entwicklung von Wasserstoff bei Stromdurchgang an der Kathode.** Im Folgenden bedeuten k_1, k_2, k_3 Koeffizienten, i die Stromdichte, x und y_2 die Konzentrationen des sogenannten atomistischen und molekularen Wasserstoffs (H) und (H_2) im Adsorptionsraume, z und ϑ die entsprechenden Grössen im Gasraume. Es möge der einfachste Fall der Polarisation betrachtet werden, bei welchem der einzige langsame Kompensationsvorgang, der die Polarisation bedingt, in der Bildung vom molekularen Wasserstoff aus dem atomistischen im Adsorptionsraume besteht: $2H \rightarrow H_2$. Es bedeutet weiter p die Konzentration des molekularen Wasserstoffs im Gasraume einer Hilfselektrode, die vom Strome nicht behandelt wird, die aber mit einem Heber elektrolytisch mit der unter Strom stehenden Elektrode

verbunden ist; es bedeuten schliesslich R, T, F die Gaskonstante, absolute Temperatur und die Faradaysche Konstante.

Es gilt nach Reichinstein[1]) für die Polarisation (E):

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{z}{p},$$

wo z eine fiktive Grösse ist, und zwar ist sie diejenige H_2-Konzentration im Gasraume der unter Strom stehenden Elektrode, die dort herrschen würde, falls die im Adsorptionsraume befindliche H_2-Konzentration mit dem Gasraume im Adsorptionsgleichgewichte sich befinden würde. x und y_2 sind hier somit die unabhängigen Veränderlichen. Die Geschwindigkeit des Kompensationsvorganges (v_1) lässt sich chemisch-kinetisch ausdrücken:

$$v_1 = k_2 x^2 - k_3 y_2. \tag{10}$$

Die zeitliche Zunahme der Konzentration des atomistischen Wasserstoffs im Adsorptionsraume kann somit als die Differenz zweier Geschwindigkeiten dargestellt werden, der Geschwindigkeit, mit der diese Konzentration dort durch den Strom gebildet wird und der Geschwindigkeit, mit der dieselbe durch den Kompensationsvorgang dort abnimmt:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 i - k_2 x^2 + k_3 y_2. \tag{11}$$

Im speziellen Falle des stationären Zustandes, bei welchem also $\frac{dx}{dt} = 0$ ist, gilt:

$$k_1 i - k_2 x^2 + k_3 y_2 = 0. \tag{12}$$

Es möge noch kurz erwähnt werden, dass experimentell dieser stationäre Zustand nicht ohne weiteres erzielt werden kann. Bekanntlich beobachten wir bei kleinen Stromdichten ein äusserst langsames Sinken der Stromdichte bei konstant bleibender Polarisation oder ein langsames Anwachsen der Polarisation bei konstant bleibendem Strome. Die Ursache dieser Erscheinung liegt darin, dass der Wasserstoff sich nicht nur im Adsorptionsraume der festen Elektrode, sondern auch im Innenraume der festen Elektrode auflöst, wohin er aber durch langsame Diffusion gelangt. Diesem Falle ist der Fall der Auflösung von Nickel in einem Gemisch von Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd analog. Hier ist die Langsamkeit der Herstellung des stationären Zustandes auf die langsame Bildung des atomistischen Wasserstoffs im Adsorptionsraume zurückzuführen.

[1]) Monographie, loc. cit. S. 77.

Für den Gasraum kann das Massenwirkungsgesetz angewandt und geschrieben werden:

$$K_0 = \frac{z^2}{\vartheta}. \tag{13}$$

Andererseits gelten nach oben die Beziehungen:

$$\left.\begin{aligned} x &= \frac{a\, l_3 z}{\beta + l_2 \vartheta + l_3 z} \\ y_2 &= \frac{a\, l_2 \vartheta}{\beta + l_2 \vartheta + l_3 z} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Durch Vereinigung von (14) mit (13) und (12) folgt:

$$k_1 i - k_2 \frac{a^2 l_3^2 z^2}{(\beta + k_{10} l_2 z^2 + l_3 z)^2} + k_3 \frac{a\, l_2 k_{10} z^2}{\beta + k_{10} l_2 z^2 + l_3 z} = 0, \tag{15}$$

wo k_{10} den reziproken k_0-Wert darstellt. Aus dieser Gleichung kann die Beziehung

$$z = f(i)$$

gefunden werden. Wird nun diese Beziehung in der oben angegebenen Gleichung

$$E = F(z)$$

substituiert, so gelangt man zu der gesuchten Funktion

$$E = \varphi(i).$$

§ 5. Das Problem von Haber und Russ. An einer unangreifbaren Elektrode, welche beim Stromdurchgange als Kathode gilt, wird ein organisches Oxydationsmittel der Reduktion unterworfen. Es fragt sich, wie würde bei gleichbleibender elektromotorischer Kraft der Polarisation die Stromdichte als Funktion der Konzentration des organischen Depolarisators in der flüssigen Phase aussehen?

Die Konzentrationen des atomistischen Wasserstoffes und des Depolarisators im Adsorptionsraume mögen mit x und y_2 und im Aussenraume mit z und ϑ bezeichnet werden. Die zeitliche Zunahme der Konzentration des atomistischen Wasserstoffs im Adsorptionsraume kann als die Differenz zweier Geschwindigkeiten dargestellt werden, und zwar der Geschwindigkeit, mit welcher der atomistische Wasserstoff im Adsorptionsraume vom Strome gebildet wird und der Geschwindigkeit, mit welcher derselbe vom Depolarisator dort vernichtet wird. Es kann somit im einfachsten Falle geschrieben werden:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 i - k_2 x y_2. \tag{16}$$

Es gilt somit für den stationären Zustand der Polarisation, bei welchem $\frac{dx}{dt} = 0$ ist:

$$k_1 i - k_2 x y_2 = 0 \tag{17}$$

und es folgt nach oben dargelegtem:

$$k_1 i - k_2 \frac{a l_3 z a l_2 \vartheta}{(\beta + l_2 \vartheta + l_3 z)^2} = 0. \tag{18}$$

Im speziellen Falle, bei welchem die elektromotorische Kraft der Polarisation konstant gehalten wird, ist z eine Konstante, und es folgt:

$$i = \frac{\varrho \vartheta}{(\beta_2 + \vartheta)^2}. \tag{19}$$

Die Stromstärke hat somit ein Maximum bei einem Werte vom $\vartheta = \beta_2$ und einen Wendepunkt bei einem Werte von $\vartheta = 2\beta_2$.

Die Durchrechnung der experimentellen Fälle von Haber und Russ mit Hilfe dieser auf den einfachsten Fall zugeschnittenen Beziehung (19) hat für die Stromstärke Zahlenwerte ergeben, welche sich um 15—20% von den experimentellen Werten unterscheiden. Bedenkt man aber, dass die Beziehung (19), die den einfachsten Fall im Auge behält und wohl kaum den komplizierten Versuchsbedingungen von Haber und Russ entspricht, bedenkt man weiter, dass bei den Versuchen von Haber und Russ die Diffusionsvorgänge wohl kaum gänzlich ausgeschaltet waren, so kommt man zu dem Resultat, dass die Beziehung (19) qualitativ befriedigend das Problem von Haber und Russ beschreibt.

§ 6. **Zur Geschichte der Phänomenologie der Adsorptionsisotherme.** Um den Leser zu den unten folgenden mathematischen Ausführungen des Herrn P. Bernays vorzubereiten, bringe ich nun einiges aus der Geschichte der vorliegenden Theorie. Kurz nachdem ich das Verdrängungsprinzip formuliert habe, stellte ich mir die Frage, wie könnte ganz allgemein die Adsorptionsisotherme vom Standpunkte des Verdrängungsprinzips aufgefasst werden und formulierte die Beziehung zwischen der Konzentration eines Stoffes im Adsorptionsraume und derselben im Gasraume folgendermassen:

$$\frac{\partial x}{\partial z} = l_4 (a - x)\text{[1]}. \tag{20}$$

Diese Beziehung, welche zuerst besagt, dass die Zunahme der Konzentration eines Stoffes im Adsorptionsraume beim Anwachsen der

[1] Monographie, loc. cit. S. 52.

Konzentration desselben Stoffes im Gasraume ceteris paribus dem Abstande von der Sättigung in erster Potenz proportional ist, stellt den einfachsten Ansatz dar, welcher einerseits in analogen Fällen oft in der Naturwissenschaft gebraucht wird, und andererseits zuerst mit dem Verdrängungsprinzip im Einklang zu stehen schien. Nach diesem Ansatz kann nicht, wie man sieht, die Konzentration eines Stoffes im Adsorptionsraume über den Wert der Summenkonstante hinauswachsen.

Bald konnte ich aber einsehen, dass, was den Koeffizienten l_4 betrifft, derselbe keineswegs eine Konstante darstellen kann und er notwendigerweise von den Konzentrationen anderer Stoffe, die sich im Gasraume befinden, abhängig sein würde.

Von diesem neuen Gesichtspunkte unternahm ich es daraufhin im Jahre 1920 unter Mitarbeit des Mathematikers Herrn Emil Artin, die allgemeinen Gleichungen der Verdrängungstheorie zu formulieren, und wir schrieben den Fall der Reduktion eines organischen Depolarisators an der Kathode beim Durchgange des elektrischen Stromes folgendermassen:

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial x_1}{\partial t} &= k_1 i - k_2 x_1 y_2 - k_4 x_1^2 \\
\frac{\partial y_2}{\partial \vartheta} &= F(z_2)(a - y_2) \\
\frac{\partial x_1}{\partial z_1} &= \psi(\vartheta) \cdot (a - x_1 - x_2) \\
\frac{\partial x_2}{\partial z_2} &= \varphi(\vartheta) \cdot (a - x_1 - x_2) \\
x_1 + x_2 + y_1 + y_2 &= a.
\end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

Hier bedeuten y_2 und ϑ die Konzentrationen des Depolarisators im Adsorptionsraume und in der flüssigen Phase: x_1 und z_1 die Konzentrationen des atomistischen Wasserstoffs H im Adsorptionsraume und in der Gasphase: x_2 und z_2 die Konzentrationen des molekularen Wasserstoffs H_2 im Adsorptionsraume: y_1 die Konzentration der Moleküle der festen Elektrode in dem Adsorptionsraume; die übrigen Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Paragraphen. Aber bald konnte ich einsehen, dass die ersten vier Gleichungen im Widerspruch mit dem Verdrängungsprinzip stehen. Einerseits war es klar, dass z. B. die gesuchte Grösse l_4 nicht allein eine Funktion von ϑ ist. Nach dem Sinne des Verdrängungsprinzips spielt z. B. die Konzentration des festen Stoffes in seinem eigenen Adsorptionsraume dieselbe Rolle wie die Konzentration eines anderen Stoffes, der sich dort

befindet. Wenn auch die Konzentration des festen Stoffes selbst in seinem Innenraume (oben durch die Grösse s bezeichnet) eine Konstante darstellt, so muss immerhin bei der Formulierung des Koeffizienten l_4 seine Abhängigkeit von dieser Grösse s genau so wie seine Abhängigkeit von ϑ in Erwägung gezogen werden. Andererseits konnte ich auch bald andere Widersprüche mit dem Verdrängungsprinzip herausfühlen. (Ich betone, dass die Schwierigkeiten des vorliegenden Problems nicht rein mathematischer Natur sind, sondern hauptsächlich physikalischer Art.) In diesem Zustande befand sich das vorliegende Thema, als ich diese Arbeit zusammen mit Herrn P. Bernays fortsetzte. Wie man aus unten folgenden Ausführungen derselben sieht, ist die gesuchte Grösse l_4 durch die Beziehung gegeben:

$$l_4 = \frac{l_3}{l_1 s + l_2 \vartheta + l_3 z}. \tag{22}$$

Die Integration der so gebildeten Differentialgleichung führt zu einer Beziehung, welche mit der oben abgeleiteten Adsorptionsisotherme identisch ist.

3. Aufsuchung der Adsorptionsisotherme vom Standpunkte der Differentialgleichungen.

Von P. Bernays.

§ 1. Es werde folgendes spezielle Schema gewählt: Gegeben sind im „Aussenraum" die Stoffmengen ϑ, z; diesen entsprechen im Fall des Gleichgewichts im „Adsorptionsraum" die Stoffmengen y_1, y_2, x.

Es handelt sich darum, das Gesetz aufzustellen, gemäss welchem die Grössen y_1, y_2, x durch ϑ und z bestimmt sind.

Dieses Gesetz lässt sich seinem Inhalt nach zerlegen in:

I. das Verdrängungsprinzip

$$y_1 + y_2 + x = a.$$

II. Differentialgleichungen vom Typus

$$\frac{\partial y_2}{\partial \vartheta} = F \cdot (a - y_2),$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = G \cdot (a - x).$$

III. Anfangsbedingungen:

für $\vartheta = 0$ und beliebigen Wert von z ist $y_2 = 0$,

„ $z = 0$ „ „ „ „ ϑ „ $x = 0$.

Durch II und III sind y_2 und x (in Abhängigkeit von ϑ und z) eindeutig bestimmt; aus I bestimmt sich dann y_1.

Es kommt nun darauf an, die in den Differentialgleichungen auftretenden Faktoren F, G zu kennen. Solange diese nicht festgelegt sind, enthalten die Gleichungen II überhaupt keine Bedingung.

Für den Ansatz von F und G liefern uns folgende physikalisch ersichtlichen Forderungen einen Anhalt:

1. x, y_2, y_1 sind $\geqq 0$ für alle Werte von ϑ, z.
2. Bei festem z und wachsendem ϑ nimmt y_2 zu, bei festem ϑ und wachsendem z nimmt x zu.
3. Bei festem $z > 0$ und wachsendem ϑ nimmt x ab, bei festem $\vartheta > 0$ und wachsendem z nimmt y_2 ab.
4. Bei festem z und wachsendem ϑ sowie bei festem ϑ und wachsendem z nimmt y_1 ab.
5. Wenn bei festem z die Grösse ϑ gegen ∞ strebt, so strebt y_2 gegen a, ebenso wenn z bei festem ϑ gegen ∞ strebt, so strebt x gegen a.

Hiervon ist die in 1 enthaltene Forderung $x \geqq 0$, $y_2 \geqq 0$ überflüssig, da sie aus den Anfangsbedingungen III in Verbindung mit der Forderung 2 von selbst folgt. — Ferner lässt sich y_1 aus den Forderungen mit Hilfe des Verdrängungsprinzips, d. h. der Gleichung I, eliminieren.

Nämlich an Stelle der in 1 enthaltenen Forderung $y_1 \geqq 0$ tritt:

$$x + y_2 \leqq a,$$

und die Forderung 4 lässt sich so umformen: „bei festem z und wachsendem ϑ sowie bei festem ϑ und wachsendem z nimmt $x + y_2$ zu."

Um eine symmetrische Bezeichnungsweise zu haben, welche auch ohne weiteres die Verallgemeinerung der Beziehungen bei mehreren Stoffen erkennen lässt, wollen wir anstatt ϑ und z als unabhängige Veränderliche ξ_1 ξ_2, anstelle von y_2, x als abhängige Veränderliche u_1, u_2, wählen.

Zu beachten ist, dass für ξ_1 ξ_2 stets nur die Werte $\geqq 0$ in Betracht kommen. In den neuen Bezeichnungen lauten nun die Differentialgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial u_1}{\partial \xi_1} &= F_1 \cdot (a - u_1) \\ \frac{\partial u_2}{\partial \xi_2} &= F_2 \cdot (a - u_2), \end{aligned}\right\} \qquad \text{(A)}$$

die Anfangsbedingungen (A):

Für $\xi_1 = 0$ und beliebiges ξ_2 ist $u_1 = 0$,
für $\xi_2 = 0$ und beliebiges ξ_1 ist $u_2 = 0$.

Ferner lauten die an die Lösung gestellten Forderungen:

1. $u_1 + u_2 \leqq a$.
2. Bei wachsendem ξ_1 und festem ξ_2 nimmt u_1 zu,
   " " ξ_2 " " ξ_1 " u_2 zu.
3. " " ξ_1 " " $\xi_2 > 0$ nimmt u_2 ab,
   " " ξ_2 " " $\xi_1 > 0$ " u_1 ".
4. " " ξ_1 " " ξ_2 nimmt $u_1 + u_2$ zu,
   " " ξ_2 " " ξ_1 " $u_1 + u_2$ ".
5. Bei festem ξ_2 ist $\lim\limits_{\xi_1 = \infty} u_1 = a$,
   " " ξ_1 " $\lim\limits_{\xi_2 = \infty} u_2 = a$.

Es handelt sich nun darum, einen diesen Forderungen entsprechenden und physikalisch sinnvollen Ansatz für F_1 und F_2 zu finden.

§ 2. Es lässt sich nun erstens zeigen, dass es mit den gestellten Forderungen unvereinbar ist,

$$F_1 \text{ in der Form } \varphi_1(\xi_1) \cdot \psi_1(\xi_2)$$

und

$$F_2 \text{ in der Form } \varphi_2(\xi_2) \cdot \psi_2(\xi_1)$$

anzusetzen. In der Tat ergeben sich aus diesem Ansatz widersprechende Folgerungen in bezug auf das Verhalten des Ausdrucks

$$\psi_1(\xi_2) \cdot \int\limits_0^{\xi_1} \varphi_1(\xi)\, d\xi$$

bei unbegrenzt wachsendem ξ_1.

Hieraus folgt insbesondere, dass — bei Anwendung der anfänglichen Bezeichnungen — kein Ansatz in der Form

$$\frac{\partial y_2}{\partial \vartheta} = \varphi(z) \cdot (a - y_2)$$

$$\frac{\partial x}{\partial z} = \psi(\vartheta)\,(a - x)$$

möglich ist.

Ein zweiter Ansatz wäre, dass man F_1 und F_2 beide als Funktionen des Quotienten $\frac{\xi_1}{\xi_2}$ annimmt. Man erkennt aber leicht, dass dies nicht geht, sofern die Forderungen (1) und (2) erfüllt werden sollen.

Ebensowenig ist es möglich, F_1 und F_2 so zu wählen, dass u_1 und u_2 Funktionen von $\frac{\xi_1}{\xi_2}$ allein werden. Diese Annahme verträgt sich nicht mit der Forderung (4).

Ein anderer Ansatz, der eine gewisse Plausibilität hat, besteht darin, F_1 und F_2 als Funktionen von $(\xi_1 + \xi_2)$, also in der Form

$$F_1 = f_1(\xi_1 + \xi_2)$$
$$F_2 = f_2(\xi_1 + \xi_2)$$

anzunehmen.

Soll dann die Lösung der Differentialgleichungen unseren Forderungen entsprechen, so müssen die Funktionen f_1 und f_2 monoton gegen Null abnehmen, jedoch so schwach abnehmen, dass die Integrale

$$\int_0^\infty f_1(v)\,dv \quad \text{und} \quad \int_0^\infty f_2(v)\,dv$$

divergieren.

Hiernach liegt es nahe, f_1 und f_2 in der Form

$$f_1(v) = \frac{A_1}{\alpha + v},$$
$$f_2(v) = \frac{A_2}{\alpha + v}$$

anzusetzen, wo A_1, A_2, α positive Konstanten bedeuten. (Durch die Hinzufügung von α im Nenner wird verhütet, dass bei $v = 0$ eine Singularität auftritt.) Die nunmehr sich ergebenden Differentialgleichungen

$$\frac{\partial u_1}{\partial \xi_1} = \frac{A_1(a - u_1)}{\alpha + \xi_1 + \xi_2},$$
$$\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2} = \frac{A_2(a - u_2)}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}$$

gestatten eine einfache physikalische Interpretation. Nämlich

$$(\alpha + \xi_1 + \xi_2)$$

hat die Bedeutung der im Aussenraum vorhandenen Gesamtmenge: und das Anwachsen von u_1 bei zunehmendem ξ_1 und festem ξ_2 geschieht sonach nicht proportional mit $d\xi_1$, sondern mit $\frac{d\xi_1}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}$ $\left(\text{und entsprechend das Anwachsen von } u_2 \text{ proportional mit } \frac{d\xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)$.

Die zu den Anfangsbedingungen (A) gehörige Lösung der Differentialgleichungen lautet:

$$u_1 = a \cdot \left\{1 - \left(\frac{\alpha + \xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_1}\right\},$$
$$u_2 = a \cdot \left\{1 - \left(\frac{\alpha + \xi_1}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_2}\right\}.$$

Hier müsste nun A_1 bzw. A_2 eine für den betreffenden Stoff charakteristische Konstante sein; denn man wird jedenfalls von dem Gleichgewichtsgesetz verlangen müssen, dass es eine Abhängigkeit von der Art der auftretenden Stoffe enthält.

Nun zeigt sich jedoch, dass die Forderungen (1), (2), (4) nur im Falle $A_1 = A_2 = 1$ erfüllt sind.

Nämlich aus (2) ergibt sich zunächst, dass $A_1 > 0$, $A_2 > 0$ ist.

Aus (1) folgt:

$$\left(\frac{\alpha + \xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_1} + \left(\frac{\alpha + \xi_1}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_2} \geqq 1.$$

Die Entwicklung von

$$\left(\frac{\alpha + \xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_1}$$

nach Potenzen von $\frac{1}{\xi_2}$ (für grosse ξ_2) lautet:

$$\left\{\left(1 + \frac{\alpha}{\xi_2}\right)\left(1 - \frac{\alpha + \xi_1}{\xi_2}\right)\right\}^{A_1} + \cdots$$
$$= 1 - \frac{A_1 \xi_1}{\xi_2} + \cdots$$

Angenommen nun, es wäre $A_2 > 1$, so würde bei festem ξ_1 und unbegrenzt wachsendem ξ_2 der Wert des Ausdrucks

$$\left(\frac{\alpha + \xi_1}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_2}$$

stärker zu 0 abnehmen als $\frac{A_1 \xi_1}{\xi_2}$. Demnach wäre für alle hinreichend grossen ξ_2 (bei dem festen ξ_1):

$$\left(\frac{\alpha + \xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_1} + \left(\frac{\alpha + \xi_1}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_2} < 1,$$

entgegen der geforderten Ungleichung. Demnach muss $A_2 \leqq 1$ sein und ebenso erkennt man, dass $A_1 \leqq 1$ sein muss. Andererseits ist

$$\frac{\partial u_1}{\partial \xi_2} = -\frac{a \cdot A_1 \cdot \xi_1}{(\alpha + \xi_2)(\alpha + \xi_1 + \xi_2)} \cdot \left(\frac{\alpha + \xi_2}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}\right)^{A_1}$$
$$\frac{\partial u_2}{\partial \xi_2} = \frac{A_2 (a - u_2)}{\alpha + \xi_1 + \xi_2}.$$

Gemäss der Forderung (4) muss

$$\frac{\partial(u_1+u_2)}{\partial\xi_2}\geqq 0$$

sein; somit folgt:

$$\frac{a\cdot A_1\cdot\xi_1}{\alpha+\xi_2}\cdot\left(\frac{\alpha+\xi_2}{\alpha+\xi_1+\xi_2}\right)^{A_1}\leqq A_2(a-u_2)\leqq A_2\cdot a,$$

$$\left(\frac{\xi_1}{\alpha+\xi_2}\right)^{1-A_1}\cdot\left(\frac{\xi_1}{\alpha+\xi_1+\xi_2}\right)^{A_1}\leqq\frac{A_2}{A_1}.$$

Hieraus ergibt sich, dass $A_1\geqq 1$ ist; denn sonst würde bei festem ξ_2 und unbegrenzt wachsendem ξ_1 die linke Seite der Ungleichung ins Unendliche wachsen, während die rechte Seite von ξ_1 gar nicht abhängt. Es muss also einerseits $A_1\leqq 1$, andererseits $A_1\geqq 1$, folglich $A_1=1$ sein. Und ebenso folgt $A_2=1$.

§ 3. Es bietet sich nun aber durch eine geringe Modifikation des vorigen Ansatzes die Möglichkeit, die verschiedenen Stoffe durch verschiedene Werte einer Konstanten in dem Gleichgewichtsgesetz zu charakterisieren; wir brauchen nur an Stelle der Summe

$$\alpha+\xi_1+\xi_2$$

die Summe

$$\alpha+p_1\xi_1+p_2\xi_2$$

einzuführen (wo p_1, $p_2>0$ sind).

Die Differentialgleichungen (Δ) lauten nun:

$$\frac{\partial u_1}{\partial\xi_1}=\frac{p_1(a-u_1)}{\alpha+p_1\xi_1+p_2\xi_2},$$

$$\frac{\partial u_2}{\partial\xi_2}=\frac{p_2(a-u_2)}{\alpha+p_1\xi_1+p_2\xi_2}.$$

Aus der im vorigen Paragraphen angestellten Überlegung folgt, dass auf den rechten Seiten der Gleichungen keine weiteren konstanten Faktoren hinzugefügt werden können, ohne dass eine der Forderungen (1), (2), (4) verletzt wird.

Die zu den Anfangsbedingungen (A) gehörige Lösung der Differentialgleichungen ist:

$$u_1=\frac{a\cdot p_1\cdot\xi_1}{\alpha+p_1\xi_1+p_2\xi_2},$$

$$u_2=\frac{a\cdot p_2\cdot\xi_2}{\alpha+p_1\xi_1+p_2\xi_2}.$$

Man verifiziert leicht, dass hier alle Forderungen (1) bis (5) erfüllt sind.

Zusammenfassung der Hauptresultate.

1. Die mechanistische Behandlung des Problems der Adsorption von Langmuir setzt nicht vor, sondern nach dem Verdrängungsprinzip ein.

2. Die Adsorptionsisotherme kann rein phänomenologisch mit Hilfe des Verdrängsprinzips und der Anwendung der erweiterten Form des Henryschen Gesetzes auf die Adsorption (= das Adsorptionstheorem) abgeleitet werden.

3. Das Adsorptionstheorem: Die Konzentrationen zweier Stoffe im Adsorptionsraume stehen im Verhältnis ihrer Transmassen.

4. Wird der allgemeine Ansatz der Adsorptionsisotherme

$$\frac{\partial x}{\partial z} = l_4 (a - x)$$

mit dem Verdrängungsprinzip rein formal in Einklang zu bringen gesucht, so gelangt man zu der Beziehung

$$l_4 = \frac{l_3}{l_1 s + l_2 \vartheta + l_3 z}.$$

Die Integration der so gebildeten Differentialgleichung liefert eine Beziehung, die mit der oben abgeleiteten Adsorptionsisotherme identisch ist.

Meinen Mitarbeitern Herrn Dr. Emil Artin und besonders meinem Freunde Herrn Mathematikprofessor Paul Bernays spreche ich für ihre Mitarbeit meinen verbindlichsten Dank aus.

Berlin-Charlottenburg, Privatlaboratorium Kantstr. 132.
August 1923.

Über das Wachsen von freischwebenden Gasblasen in mit demselben Gase übersättigten Flüssigkeiten.

(Kurze ergänzende Mitteilung.)

Von

R. Fricke und W. Blencke.

(Eingegangen am 29. 9. 23.)

In der Hauptarbeit über dieses Thema[1]) war es nicht möglich gewesen, Kohlensäureblasen mit einem mittleren Radius von wesentlich über 0·02 cm zu untersuchen, da die zur Verfügung stehende Küvette mit planparallelen Wänden für die notwendigen Aufnahmen von $^1/_1$ bis $^1/_2$ Sekunde Belichtungszeit dann nicht genügend hoch war. Inzwischen gelang es uns, aus guten Spiegelglasscheiben mit Bergmannkitt[2]) eine Küvette von 21·6 cm Höhe, 8·4 cm Breite und 2·1 cm Tiefe herzustellen. Diese hatte vor der früher verwendeten Leyboldküvette zudem noch den Vorzug, dass man sie ruhig durch längeres Behandeln mit kalter Dichromatschwefelsäure reinigen durfte, da der Bergmannkitt auch hiergegen offenbar eine sehr grosse Widerstandskraft besitzt.

Zur Reinigung wurde die zugedeckte Küvette mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur mit frischer Dichromatschwefelsäure stehen gelassen, dann letztere herausgegossen und die Küvette mit destilliertem Wasser gut ausgespült. Hierdurch wurde erreicht, dass ziemlich beträchtlich mit Kohlensäure übersättigte Lösungen bei ruhigem Stehen in dem Gefäss nur noch an relativ wenigen Stellen der feinen Kittfugen Gasblasen aufsteigen liessen, während dieselben Lösungen in der nur mit

[1]) R. Fricke, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 363 (1923).

[2]) Auch Marineleim oder Chatterton Compound genannt.

Wasser ausgewaschenen oder gar mit einem reinen Tuch hinterher ausgetrockneten Küvette stürmisch Gasblasen entwickelten[1].

Die Aufnahmen wurden mit einem lichtstarken Objektiv[2] und geeichtem Momentverschluss in der früher beschriebenen Weise ausgeführt. Als Plattenmaterial gelangten wieder Graphosplatten[3], $6^1/_2 \times 18$ cm gross, zur Verwendung. Auch die Ausmessung der Bahnen, die Herstellung und Analyse der Lösungen und die Rechenmethoden[4] schlossen sich dem früher beschriebenen Verfahren vollkommen an.

In Tabelle 1 sind die Befunde an den aus einer grösseren Anzahl von Aufnahmen herausgesuchten, ungestörtesten Bahnen mitgeteilt, d. h. von Bahnen, in deren senkrechter Verlängerung keine andere Bahnen lagen, und in deren Umgebung möglichst wenig andere Bahnen sich befanden. Auch wurden die Aufnahmen bevorzugt, bei denen die Gesamtblasenentwicklung möglichst wenig lebhaft war.

Tabelle 1.

Nr.	Überschusskonzentration C	r_0	Korrektion von Δr ber. wegen der Wassersäule	Δr ber.	Δr gef.	Δr ber. / Δr gef.	r_m	Weglänge in der Aufnahmezeit	Barometerstand	Temperatur	Zahl der Bahnen auf der Platte
				Belichtungszeit: 1 Sekunde.							
1	0·298	0·0162	ca. 3·7%	0·0123	0·0128	0·96	0·0226	8·85	760·8	16·9	32
2	0·298	0·0155	ca. 3·0%	0·0131	0·0135	0·97	0·0223	8·56	760·8	16·9	32
				Belichtungszeit: $^1/_2$ Sekunde.							
3	0·323	0·0286	ca. 2%	0.0093	0·0133	0·70	0·0352	11·89	763·4	16·3	17
4	0·323	0·0233	ca. 2%	0·0084	0·0108	0.78	0·0283	7·83	763·4	16·3	17
5	0·323	0·0210	ca. 3·5%	0·0082	0·0102	0·80	0·0261	7·1	763·4	16·3	17

[1] Dass feste organische Teilchen besonders als Blasenentwicklungsstellen unter mit CO_2 übersättigten Lösungen wirken, zeigten kürzlich Fricke und Rohmann, Zeitschr. f. Elektrochemie **29**, 401 (1923).

[2] Brennweite 21 und Lichtstärke 4·5.

[3] Von J. Gebhard, Berlin-Niederschönhausen.

[4] Der einfache Einfluss der höheren Geschwindigkeit der grösseren Blasen (aber nicht die Turbulenz) war also in der Berechnung von Δr wieder mit berücksichtigt, im Gegensatz zu der loc. cit. S. 401 erwähnten primitiven Rechenmethode.

Wie man sieht, gehen die Werte der Quotienten $\frac{\Delta r \text{ ber.}}{\Delta r \text{ gef.}}$ bei den hier untersuchten grösseren Blasen in Übereinstimmung mit den früheren Erfahrungen noch merklich unter die kleinsten früher gefundenen[1] herunter (vgl. Bahn 3—5).

Durch viele hier nicht mitgeteilte Aufnahmen wurde bestätigt, dass, wie zu erwarten, eine starke Blasenentwicklung in der photographierten Zone (von der vorderen Kittfuge aus) den Quotienten beträchtlich heraufdrückt[2]).

Die Weglängen der grösseren Blasen übertreffen, wie zu erwarten[3]), die nach Allens Formel aus r_m zu berechnenden besonders stark. So sind bei Bahn 1 und 2 die gefundenen Weglängen nahezu das doppelte der berechneten, bei Bahn 4 und 5 mehr als das doppelte und bei Bahn 3 sogar mehr als das dreifache.

Die in der vorigen Arbeit festgestellten Zusammenhänge zwischen Weglänge und Blasenwachstum[4]) konnten wieder bestätigt werden.

Schliesslich wurden noch einige weitere Versuche über die Geschwindigkeit von Luftbläschen in luftgesättigtem Wasser zur Nachprüfung von Allens Formel vorgenommen[5]).

Hierzu wurden diesmal die Luftbläschen nicht vermittelst Hindurchpressen von Luft durch eine feine Kapillare erzeugt, sondern es wurde auf den Boden der mit luftgesättigtem Wasser gefüllten beleuchteten Kuvette ein mit Blei beschwertes Stückchen Wasserstern (Callitriche) gelegt, und durch Zugeben von einigen ccm Alkohol eine[6]) Entwicklung von Gasbläschen in Gang gebracht. Letztere bestehen nicht etwa aus reinem Sauerstoff, sondern unterscheiden sich nur relativ wenig in ihrer Zusammensetzung von der der Luft[7]). Dementsprechend zeigten ihre Bahnen durch luftgesättigtes Wasser auf der Platte auch unten und oben vollkommen gleiche Breite. Die Resultate sind in der Tabelle 2 angegeben.

---

1) Vgl. loc. cit. S. 390.

2) Loc. cit. S. 398.

3) Loc. cit. S. 396.

4) Loc. cit. S. 398 ff.

5) Loc. cit. S. 382.

6) sehr träge.

7) Nach frdl. Mitteilung von Herrn Dr. W. Mevius, Assistent am botanischen Garten der Universität.

8) = Geschwindigkeit.

Tabelle 2.

Nr.	*r* gemessen	*v*[8]) ber.	*v* gemessen
1	0·0212	4·25	4·32
2	0·0210	4·20	4·22
3	0·0268	5·65	6·0

Zum Schluss sei noch bezüglich der früheren Arbeit mitgeteilt, dass dort irrtümlicherweise bei der Berechnung der Überschusskonzentration C anstatt des reduzierten Volumens des Kohlendioxydes das eines idealen Gases zugrunde gelegt worden ist. Die dort in Tabelle 2 für Δr ber. und $\frac{\Delta r \text{ ber.}}{\Delta r \text{ gef.}}$ verzeichneten Werte fallen deshalb bei richtiger Berechnung je nach Überschusskonzentration um etwa 2—4 % niedriger aus. Hierdurch wird aber keine der früher besprochenen Gesetzmässigkeiten beeinträchtigt.

Auch sei noch auf einen Druckfehler der Arbeit hingewiesen. Bei Nr. 5 von Tabelle 4 (S. 392) muss es anstatt $^1/_1$ Sekunde auch $^1/_2$ Sekunde heissen.

Münster i. Westf., Chem. Institut der Universität.
22. September 1923.

Bücherschau.

Vektoranalysis von S. Valentiner. Dritte umgearbeitete Auflage. 132 Seiten mit 13 Textfiguren. Sammlung Göschen, Nr. 354. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Berlin und Leipzig 1923.

Im engen Rahmen eines Göschenbandes werden die Elemente der Vektorrechnung einschliesslich Tensoralgebra dargestellt und dabei Anwendungen auf Statik, Potentialtheorie, Hydrodynamik, Elektromagnetismus und spezielle Relativitätstheorie gegeben. Dass das Buch bereits seine dritte Auflage erlebt, beweist, dass es seinen Leserkreis gefunden hat. *F. L.*

Physiologische Chemie von Dr. F. A. Legahn. Erster Teil. Dritte neubearbeitete Auflage. 128 Seiten mit 2 Tafeln. Sammlung Göschen Nr. 240. Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1923.

Der vorliegende erste Band der physiologischen Chemie bringt etwa das, was man als Assimilation im Stoffwechsel bezeichnet. Gerade heute im Zeitalter der Enzyme wird der Chemiker auch in diesem Wissensgebiet sich unterrichten wollen und dazu scheint die vorliegende dritte Auflage gut geeignet, besonders da auch die neuesten Forschungsergebnisse, wie die Vitamine, Reststickstoff, Blutzuckerspiegel u. a. schon erwähnt werden. *Danckwortt.*

Die Nichtmetalle und ihre Verbindungen von Prof. A. Benrath. Bor-Kohlenstoff, Silicium-Stickstoffgruppe; mit 9 Figuren. Wasserstoff-Sauerstoffgruppe, Gruppe der Halogene und Edelgase; mit 24 Figuren. Sammlung Göschen Nr. 211 und 212. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig.

Die beiden Bändchen aus der Sammlung Göschen bieten in sehr erfreulicher Weise etwas Neues. Der Verfasser geht von der Komplextheorie aus und führt diese an den Nichtmetallen und ihren Verbindungen vollständig durch. Die Strukturformeln werden auf die Verbindungen erster Ordnung beschränkt. Für den Anfänger scheinen die Bändchen nicht geeignet, ihm wird manches fremdartig vorkommen, schon allein die oft verschiedene Schreibweise (SO_4H_2 und H_2SO_4 oder O_2H_2 und H_2O_2). Aber jeder andere wird die Zweckmässigkeit und Leistungsfähigkeit der Komplexformeln bald erkennen. Auch die Einteilung weicht von den üblichen nur für Anfänger zugeschnittenen Lehrgängen ab. Der Verfasser beginnt mit der Bor-Kohlenstoffgruppe und schreitet weiter nach rechts im periodischen System bis zur Halogengruppe, der noch die Edelgase angereiht werden. Es ist erstaunlich, wieviel Diagramme und Tabellen, welch reiches Tatsachenmaterial überhaupt hat untergebracht werden können. *Danckwortt.*

Die chemischen Grundstoffe von Dr. Karl Wiesler. Reclams Universal Bibliothek, Nr. 5269, 5270. Band 8 der Bücher der Naturwissenschaften. Leipzig 1922.

Der Berichterstatter hat in der Gefangenschaft die Erfahrung gemacht, wie gross die Zahl der Herren aus anderen Berufen ist, die den Wunsch haben, sich über die Grundtatsachen der Chemie zu unterrichten. Chemische Kenntnisse gehören eben heute zur allgemeinen Bildung. Eine billige und gute Einführung gaben dort die Bücher der Naturwissenschaften aus Reclams Universalbibliothek. Der jetzt erschienene 8. Band behandelt „Die chemischen Grundstoffe", d. h. keine Beschreibung der Elemente, sondern einen Abriss der modernen Atomtheorie in leicht verständlicher, dabei aber fesselnder Form. *Danckwortt.*

Einführung in die anorganische Experimentalchemie von Otto Diels. XXII und 446 Seiten mit 145 Figuren im Text. Vereinigung wissenschaftlicher Verleger, Walter de Gruyter & Co., Berlin und Leipzig 1922.

In unseren Zeiten hat ein neues anorganisches Lehrbuch nur eine Berechtigung, wenn es eine besondere Note hat. Von der vorliegenden Einführung in die anorganische Experimentalchemie von Otto Diels kann man mit Recht sagen, dass es diese besondere Note besitzt, durch die es sich von den schon existierenden anorganischen Lehrbüchern unterscheidet. Es stellt eine systematische Einführung an der Hand eines reichen experimentellen Materials dar. Wenn die bekannte Anleitung zum Experimentieren von Heumann-Kühling in der Hauptsache von Dozierenden benutzt wird, so wendet sich das Buch von Diels an die Studierenden. Es werden 514 Versuche sehr eingehend beschrieben, darunter manche unbekanntere und alle so gründlich durchgearbeitet, dass auf viele Kleinigkeiten, auf die der Experimentierende sonst erst durch eigenen Schaden hingewiesen wird, schon aufmerksam gemacht wird. Das bringt den einen Vorteil, dass der Studierende im Kolleg nicht nachzuschreiben braucht und die Möglichkeit hat, sich an die gesehenen Experimente zu erinnern. Zweitens wird aber auch jeder Chemie-Lehrende das Buch mit grossem Vorteil benutzen.

Der verbindende Text lehnt sich nach Angaben des Verfassers in didaktischer Beziehung an die frühere Vorlesung von Emil Fischer. Die heute etwas willkürliche Einteilung in Nichtmetalle und Metalle ist beibehalten worden, trotzdem mehrfach betont werden muss, dass „eine scharfe Grenze nicht zu ziehen sei". Das Einteilungsprinzip wird aber gemildert dadurch, dass nach Besprechung der einzelnen Elementengruppen auf die gegenseitige Verwandtschaft hingewiesen wird. Es kommt aber in der Tabelle der Stickstoffgruppe (S. 131) diese Verwandtschaft nicht ganz zum Ausdruck, weil das Wismut erst bei den Metallen besprochen wird. — Einige kleine Änderungen möchte ich vorschlagen: Das Schlippesche Salz ist nie medizinisch gebraucht worden, sondern nur als Ausgangsprodukt für Goldschwefel. Ob die auf S. 257 mitgeteilte Brechweinsteinformel zu Recht besteht, möchte ich bezweifeln, da das Salz doch sauer reagiert. Bei der Besprechung der Löslichkeit des Natriumsulfats (S. 303) wäre auf die Fig. 29 hinzuweisen, die auf S. 34 weniger Zweck hat. Auch fehlt bei der $NaCl$-Kurve die Bezeichnung.

Die Leser dieser Zeitschrift wird besonders die Einstellung des Verfassers zur physikalischen Chemie interessieren. Und dazu müssen die Zeilen des Vorwortes hier wiedergegeben werden: „Ich halte es für möglich, dass der von mir eingeschlagene Weg nicht die Billigung aller findet. Vor allem deswegen nicht, weil ich der physikalischen Chemie nicht den dominierenden Einfluss eingeräumt habe, den sie in manchen anderen

Lehrbüchern einnimmt. Wer dies als ein Mangel meines Buches empfindet, den bitte ich, mich deswegen keineswegs einer Abneigung gegen physikalisch-chemische Betrachtungen bezichtigen zu wollen. Ich bin im Gegenteil der Meinung, dass die Studierenden der Chemie nicht oft genug auf ein gründliches Studium der physikalischen Chemie hingewiesen werden können. Aber sie sollten dies an der Hand der bekannten zum Teil ausgezeichneten Spezialwerke und möglichst in Verbindung mit praktischen physikalisch-chemischen Übungen betreiben. Ihre ganze Ausbildung von vornherein darauf zuzuschneiden, liegt nach meiner Überzeugung keine Veranlassung vor."

Da man jeden Standpunkt ehren soll, so hätte die Kritik hier zu schweigen. Aber lässt sich denn die physikalische oder allgemeine Chemie als eine besondere Abteilung der chemischen Wissenschaften betrachten? Kann man beim Bau eines modernen Hauses das Fundament weglassen? Schade! — Nach dem Lesen des Buches hatte der Berichterstatter das Gefühl, als ob er im Theater einem durch und durch sorgfältig einstudiertem Schauspiel beigewohnt hätte, bei dem die Beleuchtung durch Petroleumlampen geschah. Man möchte das elektrische Licht einschalten, damit alles moderner beleuchtet würde. *Danckwortt.*

Seifen und Eiweissstoffe, ihre kolloidchemische Bedeutung für die Wissenschaft und Praxis von Prof. Dr. Martin H. Fischer, unter Mitarbeit von G. D. Mc Laughlin und M. O. Hooker. Autoris. deutsche Ausgabe von Privatdoz. Dr. Johann Matula. Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1922. Grundzahl 5,—.

Noch immer erscheint die Frage nach dem wesentlichen Kennzeichen der Gele und lyophilen Sole etwas ungeklärt. Während die eine Richtung diese als disperse Systeme kolloider Dimensionen betrachtet, deren disperser Anteil durch Solvatation ausgezeichnet ist, fasst die andere Richtung diese Systeme als homogene Lösungen auf, deren charakteristische Eigenschaften in der Existenz und Umwandlung chemischer Verbindungen von Elektrolytcharakter liegen. Im vorliegenden Buch wird der Versuch gemacht, diese Frage an einem eingehenden Studium der Seifen und deren Vergleich mit den Eiweisskörpern zu klären, um von dort aus zu einer kolloidchemischen Analyse des Protoplasmas zu kommen. Neben dieser „vergleichenden Kolloidchemie der Seifen und Eiweissstoffe" verfolgt das Buch noch ein zweites Ziel, nämlich eine bis ins einzelne gehende Analyse der Seifenfabrikation.

Zur Lösung der ersten Aufgabe wird zuerst einmal das Gelatinierungsvermögen von Seifen in verschiedenen Dispersionsmitteln gemessen. Hieraus entwickelt sich eine allgemeine Theorie der lyophilen Kolloide, deren wesentliche Charakteristik in der gegenseitigen Löslichkeit von Gelöstem und Lösungsmittel gefunden wird. Es entstehen somit zwei grundsätzlich verschiedene Systeme: solvatisierte Seife in Seifenwasser und Seifenwasser in solvatisierter Seife (entsprechend bei den Eiweisskörpern), also Systeme vom Typus Phenol—Wasser. Aus diesen Vorstellungen entwickeln sich schärfere und entschieden zweckmässige Definitionen der Begriffe Quellung und Verflüssigung, Gelatinierungs- und Solvatationsvermögen. Wichtig erscheint der Hinweis, dass Indikatorenmethoden zwar für die Systeme Kolloid—gelöst—in Wasser, nicht aber für das „inverse" System anwendbar sind. Von besonderer Bedeutung ist dieser Hinweis für die biologischen Systeme, deren Reaktionen sich in einem solchen inversen System abspielen und auf welche in neuerer Zeit oft und zum Teil unvorsichtig diese Methoden angewendet wurden. Für die Analogie der Kolloidchemie der Seifen, der Eiweisskörper und der

Gewebe werden dann ebenfalls diese Vorstellungen verwendet. Der Verfasser steht auf dem Standpunkt, dass die Eiweisskörper mit den ihnen zugefügten Stoffen (z. B. Säuren und Alkalien) unter Bildung neuer Verbindungen reagieren, ergänzt diese Vorstellung aber in glücklicher Weise dahin, dass trotz Vereinigung in stöchiometrischen Verhältnissen, trotz qualitativer und quantitativer Änderungen der elektrischen Ladung die Anwendung der Gesetze der verdünnten Lösungen und der Dissoziationstheorie in keinem Fall geeignet ist, ihr kolloidchemisches Verhalten zu „erklären“, vielmehr hängen diese nur vom Wassergehalt des Systems ab und variieren von dem Extrem einer Lösung von Wasser — im Kolloid, die eine Gallerte darstellt, bis zu jenem einer echten Lösung des Kolloids in Wasser. Auf eine eingehendere Betrachtung der vom Verfasser dargelegten kolloidchemischen Analyse des Protoplasmas muss an dieser Stelle verzichtet werden.

Von allgemeinerer Bedeutung bei der Darstellung der wissenschaftlichen Grundlagen der Seifenfabrikation ist noch die vom Verfasser gegebene Theorie der Aussalzungsvorgänge, die dadurch erklärt werden, dass das zugesetzte Salz mit dem Lösungsmittel ein Solvat bildet. Diese Solvate scheiden sich dann in disperser Form in der Seife aus. Ferner werden die schaumbildende, emulgierende und reinigende Wirkung der Seifen betrachtet und diese Eigenschaften in der Hauptsache als eine Funktion ihres hydrophilen, kolloiden Charakters dargestellt. Nur jene Seifen schäumen und emulgieren, die unter den Bedingungen ihrer Verwendung flüssige und hydratisierte Kolloide bilden. Auf die Kolloidchemie der Seifenfabrikation selbst und die Anwendungsfähigkeit der beschriebenen Versuche und Schlussfolgerungen kann hier nicht eingegangen werden.

Die vom Verfasser dargelegten neuartigen Gesichtspunkte, die von einer ungewöhnlich grossen Anzahl von Versuchen gestützt werden, erscheinen besonders deshalb von besonderer Bedeutung für die physikalische Chemie lyophiler Sole, weil sie die Tatsache der „inversen“ Natur der Systeme vom Charakter: Dispersionsmittel—im Kolloid betont und somit die Grenzen für die Anwendbarkeit der Gesetze der verdünnten Lösungen und der Dissoziationstheorie zieht. Von weiterer Bedeutung können nach Ansicht des Referenten die dargelegten Ansichten auch für die Kolloidchemie lyophiler Organosole, wie Kautschuck, Viskose usw., bei denen elektrische Vorstellungen nicht anwendbar sind, werden.

Die Ausstattung des Buches ist überraschend gut, enthält das Buch doch nicht weniger als 37 ganzseitige Tafeln, welche das experimentelle Material mit der Anschaulichkeit eines „Films“ vor dem Auge vorüberziehen lassen. *Alfred Kuhn.*

Mitteilungen aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf. Herausgegeben von Fritz Wüst. III. Band, 2. Heft. Verlag Stahleisen, G. m. b. H., Düsseldorf 1922.

Das Heft enthält folgende Arbeiten:

1. Verfestigung und Zugfestigkeit. Ein Beitrag zur Mechanik des Zerreissversuches von Friedrich Körber.

Die beim Zerreissversuch beobachteten Spannungen werden zu dem wahren Querschnitt in Beziehung gesetzt, und es wird eine Formel für die Zugfestigkeit gegeben. Zur Erklärung der beim Zerreissversuch eintretenden Erscheinungen wird die Tammannsche Gleitflächentheorie erweitert; es wird angenommen, dass Formänderungen über den Beginn der Einschnürung hinaus eine Drehung der Kristallelemente zur Folge haben. Die dadurch eintretende bestimmte Orientierung der Kristallelemente wird durch Röntgenuntersuchungen bestätigt.

2. Die Atomanordnung des magnetischen und unmagnetischen Nickels von Franz Wever.

Im Gegensatz zu Hull wurde röntgenographisch gefunden, dass α-Nickel ein eindeutig kubisch flächenzentriertes Gitter hat. Eine Änderung der Struktur beim Erhitzen über den magnetischen Umwandlungspunkt tritt nicht ein. Das β-Nickel kann deshalb ebensowenig wie β-Eisen als allotrope Form betrachtet werden.

3. Einfache Stabform zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften mittels der ballistischen Methode von Eduard Maurer und Friedrich Meissner.

Die ballistische Methode liefert einwandfreie Resultate, wenn der Stab die Form eines angenäherten Ellipsoids hat.

4. Vergleichende Untersuchungen an saurem und basischem Stahl gleicher chemischer Zusammensetzung von Fritz Wüst.

Die Frage, ob Flusseisen und Stahl aus saurem Ofen dem aus basischem Ofen überlegen ist, wurde an mehreren Proben sehr ähnlicher Zusammensetzung experimentell sehr eingehend untersucht und dahin entschieden, dass kein Unterschied festzustellen ist.

5. Chemische und thermische Veränderung der Herdofenheizgase beim Vorwärmen, insbesondere in Gegenwart von Teerdämpfen von Eduard Maurer und Siegfried Schleicher.

Die Veränderung, die die Herdofenheizgase auf ihrem Wege von der Leitung zum Ofenkopf erleiden, wurde experimentell geprüft. Aus den Gasanalysen wurden Formeln für teerhaltige und teerfreie Gase abgeleitet, die die Veränderungen der Gase auf ihrem Wege zu verfolgen gestatten. Die Verminderung des Heizwertes wurde in exothermen Reaktionen und in Dissoziationsvorgängen mit Kohlenstoffabscheidung gefunden. Letzteren wirkt der Wasserdampf durch Vergasen von Kohlenstoff entgegen. Die Wiedervergasung geht leichter vonstatten bei Braunkohlenbrikettgas als bei Koksofengas.

6. Die Eignung des Elektroofens zur Herstellung von Stahlwerkskokillen und Temperguss von Hubert Vogl.

Beschrieben werden technische Versuche in einem 4 t Heroult-Ofen zur Darstellung von Grauguss und Temperguss. Es wurde gezeigt, dass der Ofen sich vorzüglich zur Herstellung von hochwertigem Material, speziell für Kokillen eignet. *V. Falcke.*

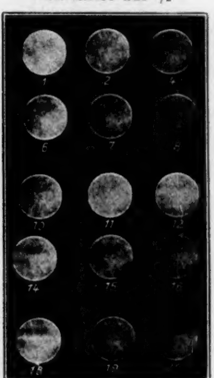
Kapillarchemie von Prof. Dr. Herbert Freundlich. 1225 Seiten mit 157 Figuren und Tafeln. 3. Auflage. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1923. G. 20.

Die neue Auflage unterscheidet sich von der vor erst einem Jahre erschienenen zweiten durch einen Nachtrag, in dem die in dieser Zeit gemachten Fortschritte berücksichtigt sind. Dass dieser Nachtrag über 40 Druckseiten umfasst, zeigt, wie rasch sich dieses Gebiet der physikalischen Chemie entwickelt und mit welcher Gewissenhaftigkeit der Verfasser sein fundamentales Buch auf der Höhe der Wissenschaft zu erhalten bemüht ist. Da die vorige Auflage an dieser Stelle (**103**, 507) ausführlich besprochen worden ist, kann weiteres Eingehen auf den Inhalt des Buches unterbleiben.

Die äussere Erscheinung des Buches ist so gut, wie sie von einem anastatischen Neudruck erwartet werden darf. *C. D.*

Fig. 1a Fig. 2a

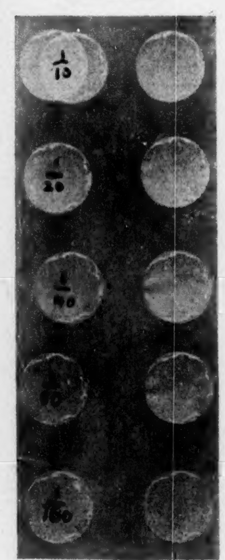
verkleinert auf $^1/_2$



erregt unerregt erregt

Fig. 3a

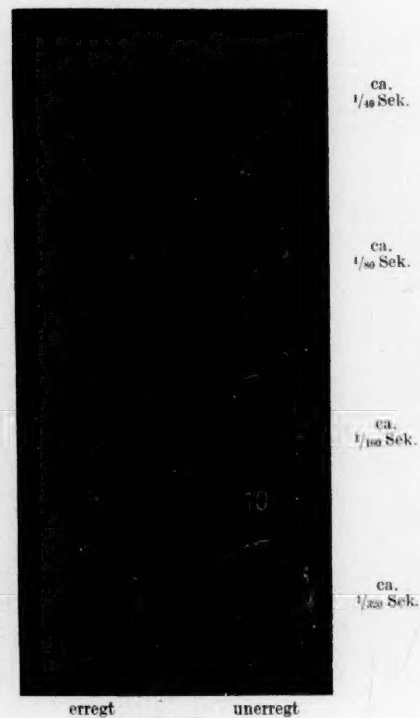
natürl. Größe



unerregt erregt

Fig. 6a

vergrößert auf 2



ca. $^1/_{40}$ Sek.

ca. $^1/_{80}$ Sek.

ca. $^1/_{160}$ Sek.

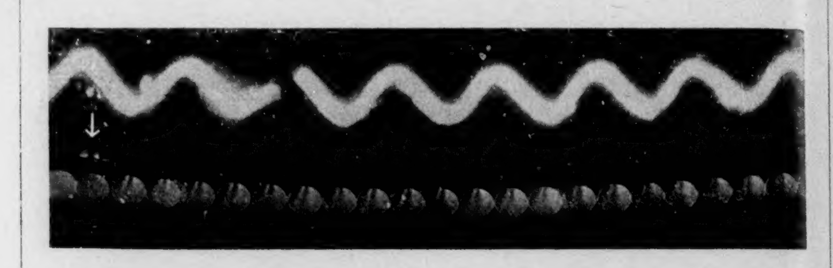
ca. $^1/_{320}$ Sek.

erregt unerregt

Fig. 5a

Weigert-Kellermann Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

[1]) Bemerkungen zu den Tafeln: S. 40



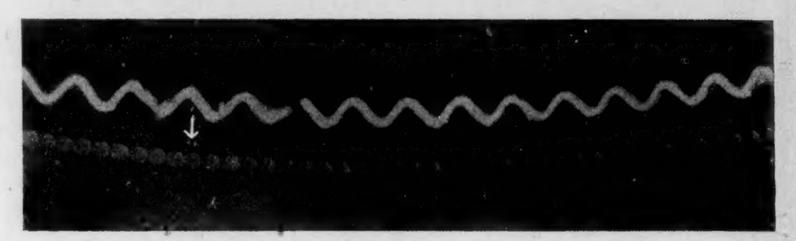
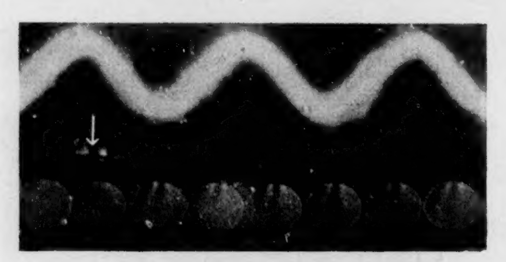
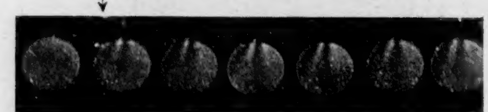


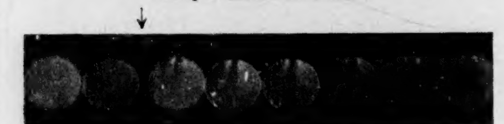
Fig. 7a



Draper-Effekt ca. 2 mm



Draper-Effekt ca. 5 mm



Draper-Effekt ca. 10 mm

Fig. 8a



Fig. 4a

Weigert-Kellermann Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.